

Zum 60. Geburtstag
von Prof. Dr.-Ing. **W. O. SCHUMANN**
am 20. Mai 1948.

Venn der Jubilar, der voriges Jahr einer Einigung nach Amerika gefolgt ist, seinen 60. Geburtstag drüben feiern muß, so haben wir herüber so sehr den Wunsch, ihn wenigstens in effigie zu sehen. Auch dieser bescheidene Wunsch kann zeitbedingten Gründen nicht erfüllt werden. Wir hoffen aber, daß noch recht oft Gelegenheit sein wird, in besseren Zeiten die Jubelfeste höherer Ordnungen in Anwesenheit des Betroffenen zu feiern, bei der dann hoffentlich die „zeitbedingten Gründe“ eine Rolle mehr spielen werden, so daß das hier ausgesparte nachgeholt werden kann.

WINFRIED OTTO SCHUMANN ist in Tübingen geboren, als Sohn des physikalischen Chemikers OTTO SCHUMANN. Wenn bei ihm der seltene Fall auftritt, daß trotz seines entsprechenden Geburtsortes keine Spur eines schwäbischen Akzentes durchschlägt, so kommt das offenbar daher, daß er seine Jugend und Schulzeit an sehr verschiedenen Orten verlebt hat, nämlich in Kassel, Berndorf bei Wien, und Karlovy Vary bei Prag. Sein Studium der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Karlsruhe, das er als Assistent von Geheimrat ARNOLD mit dem Doktorandenbeschluß, hatte keinen Einfluß mehr auf seine sprachliche Entwicklung, ebensowenig wie seine Schweizer Zeit in Baden (1912–1914), wo er Assistent des Hochspannungslaboratoriums der Firma Brown-Boveri war. Jedenfalls befließt er sich in seinen Vorlesungen des reinsten Hochdeutsch.

Nach dem ersten Weltkrieg, den SCHUMANN als Teilnehmer von Anfang bis Ende mitmachte, kam er als Forschungsassistent der ROBERT-BOSCH-Stiftung an die Technische Hochschule Stuttgart, wo er sich mit seinem Buch „Elektrische Durchbruchfeldstärken in Gasen“ im Jahr 1920 habilitierte. Er wurde dann als a.o. Professor für Technische Physik an die Universität Jena berufen. Im Jahr 1924 folgte er auf den Ruf an die Technische Hochschule München, wo er das Elektrophysikalische Laboratorium gründete und wo er seitdem hauptsächlich theoretische Elektrotechnik lehrte.

Wie so viele seiner Schüler, hatte auch ich das Glück, unseren späteren Chef erstmals in seinen Vorlesungen über Elektrotechnik und MAXWELLSche Theorie kennenzulernen. Jeder, der dieses Vergnügen haben durfte, bedauerte aufs lebhafteste alle jene späteren Semester, die sich ohne SCHUMANN-Kollegen auskommen lassen mußten. Als er im Jahre 1928 seinen ehrenvollen Ruf nach Dresden ablehnte, wurden ihm von seinen Studenten im festlich geschmückten Hörsaal begeisterte Ovationen dargebracht. Bei seiner Lehrtätigkeit gelang es ihm in hervorragendem Maße, dem angehenden Ingenieur die Theorie, aber auch dem Physiker die Elektrotechnik nahezubringen.

Als Forscher hat sich SCHUMANN besonders auf dem Gebiet der elektrischen Festigkeit und des

elektrischen Durchschlages verdient gemacht. In neuerer Zeit hat er sich eingehend mit der Untersuchung des Gasentladungsplasmas befaßt. Seine grundlegenden Arbeiten über das gittergesteuerte Plasma sind hier hervorzuheben. Seine Verdienste um Wissenschaft und Technik erschöpfen sich aber nicht in seinen zahlreichen eigenen Arbeiten, die hier natürlich nicht alle aufgeführt werden können, und in seinen Büchern, von denen hier noch der Band „Hochspannungstechnik“ im Handbuch für Experimentalphysik und „Elektrische Wellen“ (München 1948) genannt seien. Sie sind ebenso sehr darin zu erblicken, daß er eine große Zahl von Mitarbeitern und Schülern in ihren wissenschaftlichen Arbeiten entscheidend gefördert hat. Es liegt in der Natur dieser Seite seiner Verdienste, daß sie nicht unmittelbar schwarz auf weiß in Erscheinung treten konnten. Gerade deshalb darf man aber eine Gelegenheit wie diese nicht vorübergehen lassen, ohne darauf besonders hinzuweisen.

Die Arbeit in seinem Institut war besonders gekennzeichnet durch außerordentliche Vielseitigkeit. Nur relativ wenige seiner Doktoranden machten rein theoretische Untersuchungen (ich erwähne hier beispielsweise F. BORGNIS), die Mehrzahl hatte ausgesprochen experimentelle Themen zu bearbeiten. Dies war nur dadurch möglich, daß neben einer reichen Gerätesammlung eine ausgezeichnete Werkstatt vorhanden war. Der Bau eines Hochspannungsoszillographen zum Beispiel, der in der eigenen Werkstatt durchgeführt werden konnte, zeigt wohl am besten, welchen Grad der Möglichkeiten SCHUMANN hier anstrebte und welchen Wert er der Werkstatt beimaß. Von den am Elektrophysikalischen Laboratorium besonders gepflegten Arbeitsgebieten seien hier nur folgende genannt: TOWNSEND-Entladung, Durchschlag, Elektrizitätsleitung in Dielektrika, BARKHAUSEN-Schwingungen, elektrolytische Oxydation des Aluminiums, biologisch-physikalische Grenzgebiete, gesteuertes Plasma. Besonders auf dem letzten Gebiet sind ja in der Zeit kurz vor dem letzten Krieg grundlegende Untersuchungen sowohl von seiten SCHUMANNs, als auch von seinen Schülern gemacht worden. Ich nenne hier nur den Namen H. FETZ. Zu dem physiologisch-physikalischen Grenzgebiet sind die Arbeiten von SCHUMANN und SAUERBRUCH, und SCHUMANN¹ zu erwähnen. Die RUMMELschen Arbeiten über Eloxalschichten, die WUNDTschen über BARKHAUSEN-Kurz-Schwingungen, die NIKURADSEschen über flüssige Dielektrika sollen hier beispielsweise aus der Fülle der „Mitteilungen aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium“ angeführt werden. Es darf an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß z. B. die ersten Lawinen-Nebelkammerversuche von FLEGLER und RAETHER an diesem

¹ Z. techn. Phys. 9, 96, 315 (1928).

Institut gemacht worden sind, ebenso wie die grundlegenden Arbeiten von JOHANNES MÜLLER über Laufzeitschwingungen.

Für seine Schüler war natürlich gerade die Vielseitigkeit der Arbeitsgebiete und der Arbeitsmöglichkeiten besonders reizvoll und anregend. Wenn man dazu noch bedenkt, daß der Institutsbetrieb freizügig im besten Sinne des Wortes war, so versteht man gut, daß für die Mehrzahl der „Elphylen“ (um diese nicht gerade schöne, aber historisch gewordene Wortbildung zu gebrauchen) die dort verbrachten Jahre zu den schönsten ihres Lebens zählen. Dieser freizügige Institutsbetrieb, der nur selten durch Besuche des Chefs (ich meine bei den einzelnen Doktoranden) gestört wurde, hatte allerdings auch zur Folge, daß sich der Aufenthalt unter den Fittichen der Elphyla für manchen ihrer Jünger etwas in die Länge zog. Ich kenne aber keinen Elphylen, der dies im Grund seines Herzens bedauert.

In diesem Zusammenhang dürfen die manche großen und kleinen Feste nicht unerwähnt bleiben, die gefeiert wurden, wie sie fielen. Neben den Dokfeiern, bei denen der spitziige Elphyladoktorhut natura verliehen wurde, gab es Faschingsfeste, Sommerfeste und vor allem Bergfahrten, an die sich gerne erinnern werden, vermutlich auch unser Jubiläum. Des alljährlichen gemeinsamen Besuches auf dem Nockherberg zur Zeit des Salvatorausschankes denken wir in diesen trockenen Zeiten mit Wehmen.

Wir können dem Jubilar nichts Besseres wünschen, als daß es ihm vergönnt sein möge, wieder einen ähnlichen Institutsbetrieb ins Leben zu rufen. Das alte Institut ist zwar zerstört, die Gerätesammlung und die Werkstatteinrichtung sind aber im wesentlichen erhalten geblieben. Daher besteht die Hoffnung, daß unser Wunsch in Erfüllung geht, und daß der Jubilar die Erfahrungen aus seinem „amerikanischen Abenteuer“ dabei zustatten kommen. G. MEDICUS.

Über die Elektronennachlieferung bei Entladungen in Molekülgasen.

Von G. MEDICUS, München.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 31. Oktober 1947.)

Zeichen und Abkürzungen.

α [1/cm]	TOWNSENDSche Stoßionisierungskoeffizienten	{	für die Elektronen	{	Zahl der ionisierenden Stöße je Zentimeter		
β [1/cm]			für die positiven Ionen				
β_K	Elektronenauslösewahrscheinlichkeit (Elektronenausbeute) eines positiven Ions beim Auftreffen auf die Kathode	{	allgemein	{	von seiner Auftreffenergie		
β_{K0}			unabhängig				
β_{KE}			abhängig				
γ_K	Elektronenauslösewahrscheinlichkeit (Elektronenausbeute) eines Photons beim Auftreffen auf	{	die Kathode	{	Absorption der Strahlung im Gas		
γ_{K0}						allgemein	
$\gamma_{K\mu}$						ohne	
γ_G						mit	
			ein Gasmolekül				
p [Torr]	Gasdruck	{	allgemein	{	Betrag der elektrischen Feldstärke		
p_0 [Torr]			reduziert				
r_i [cm]	Radius der	{	Innen-				
r_a [cm]			Außen-				
			Elektrode				
L [cm]	Schlagweite						
U_a [V]	Anfangsspannung (\approx Zündspannung)						
N	Lawinengröße = Gesamtzahl der Elektronen einer Lawine, die ein von der Kathode ausgehendes Elektron allein durch α -Prozesse erzeugt, das Ausgangselektron mitgezählt.						
$N-1$	= Zahl der ionisierenden Stöße (α -Prozesse) aller N Elektronen einer Lawine						
	= Zahl der Ionen						
	= Zahl der Sekundärelektronen						
	die ein von der Kathode ausgehendes Elektron allein durch α -Prozesse erzeugt.						
P	= Gesamtzahl der Ionen, die ein von der Anode ausgehendes Ion allein durch β -Prozesse erzeugt, das Ausgangsion mitgezählt.						
$P-1$	= Zahl der ionisierenden Stöße (β -Prozesse) aller P Ionen.						
	= Zahl der Elektronen						
	= Zahl der Sekundärionen						
	die ein von der Anode ausgehendes Ion allein durch β -Prozesse erzeugt.						
P_g	= Zahl der ionisierenden Stöße (β -Prozesse) sämtlicher $N-1$ Ionen einer Lawine N						
	= Zahl der Elektronen						
	= Zahl der Sekundärionen						
	die alle $N-1$ Ionen einer Lawine N allein durch β -Prozesse erzeugen.						
q_c	$= \frac{\Delta y}{y} : \frac{\Delta x}{x} = \frac{\partial y}{\partial x} \cdot \frac{x}{y}$ (manchmal auch $\frac{dy}{dx} \cdot \frac{x}{y}$) = Verhältnis der prozentualen Änderungen von y und x = „Einflußzahl“ von x auf y .						
EN	= Elektronennachlieferung (anderwärts auch als Rückwirkung oder Rückführung bezeichnet).						
Alle Drucke sind auf 0° C reduziert, soweit nichts Besonderes vermerkt.							

1. Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war es, in Fortsetzung einer Arbeit von FETZ und MEDICUS [1], die eigentümlichen Elektronennachlieferungsverhältnisse im Feld koaxialer Zylinder, besonders im Hinblick auf den Koronastabilisator [2] und auf das

GEIGER-MÜLLERSche Zählrohr zu klären. Es haben sich dabei aber Erkenntnisse von so allgemeiner Bedeutung ergeben, daß es unverständlich erschienen wäre, wenn in diesen Betrachtungen das homogene Feld unbeachtet geblieben wäre. Es lag also in der

tur der Sache, das ursprüngliche Ziel der Arbeit wesentlich zu erweitern und auf die Elektronennachlieferungsfragen in ihrer Gesamtheit auszudehnen, erdings nur für unedle Gase mit kleiner Elektroneninität.

Das hauptsächliche Ergebnis dieser Arbeit besteht in, daß mit größter Wahrscheinlichkeit der TOWNSENDSche β -Prozeß, d. h. Stoßionisierung der positiven Ionen, trotz der dagegen in neuerer Zeit erhobenen Einwände, unter ganz „normalen“ Bedingungen bei der TOWNSEND- und der Glimmentladung ausschlaggebend sein kann. LOEB [3] beantwortet zwar die umstrittene Frage der Elektronennachlieferung (N) durch den β -Prozeß eindeutig in dem Sinn, daß er für normale Gasentladungen keine Rolle spielen kann. Dies scheint zunächst z. B. aus den Messungen von BEECK [4] hervorzugehen, die eindeutig zeigen, daß die ursprüngliche einfache TOWNSENDSche Annahme der direkten Stoßionisierung der positiven Ionen nicht richtig sein kann. Dagegen scheinen mir diese — übrigens recht diffizilen — Messungen nicht eine weiteres gegen einen etwas modifizierten β -Prozeß sprechen, bei dem die kinetische Energie der Ionen zunächst auf neutrale Teilchen übergeht, die dann ihrerseits erst stoßionisieren. Für eine solche Möglichkeit sprechen z. B. gewisse Beobachtungen von BEECK [4₂] und besonders von GÜNTHERSCHULZE und KELLER [29]. Ein solcher modifizierter β -Prozeß wird sich natürlich im wesentlichen genau so mit einem Koeffizienten beschreiben lassen, wie der ursprüngliche TOWNSENDSche. Die Ergebnisse dieser Arbeit würden jedenfalls ohne einen β -Prozeß äußerst unverändertlich bleiben, während sie sich mit einem solchen veranglos darstellen lassen.

I. Townsend-Entladung (Zündung).

A. Zylinderfeld.

2. Die Ergebnisse von [1], die hier vorausgesetzt werden, sind kurz etwa folgende: Es wurde die Lawinengröße N für die Anfangsspannung U_a einer TOWNSENDentladung berechnet, d. h. für diejenige Spannung, bei der die Entladung selbständig wird, und zwar für koaxiale Zylinderelektroden verschiedener r_a/r_i in H_2 und N_2 , in Abhängigkeit von p_0 . Unter N ist die Zahl der Lawinenelektronen zu verstehen, die ein von der Kathode ausgehendes Elektron allein durch Elektronenstoß, d. h. durch den α -Prozeß, auf einem Weg zur Anode erzeugt. N wurde berechnet aus dem Ansatz

$$dN_r = N_r \alpha dr, \quad (1)$$

wo N_r die Lawinengröße an der Stelle r , und α (E/p) der TOWNSENDSche Stoßkoeffizient für die Elektronen ist, d. h. die Zahl der ionisierenden Stöße eines Elektrons je Zentimeter¹. Durch Einsetzen des Feldstärkeverlaufes $E(r)$ für das unverzerrte Zylinderfeld in die für H_2 und N_2 einigermäßen bekannte Funktion α (E/p) und durch Integration von r_i bis r_a wurde N erhalten, das sich als eine für die Diskussion der Entladungsverhältnisse sehr zweckmäßige Größe erweisen hat. (Einwände gegen dieses Vorgehen vgl. [1], [11] sowie 24. 4. u. 38.). Während man nämlich aus den direkt gemessenen $U_a(p; r_a, r_i)$ -Kurven keinerlei tiefere Gesetzmäßigkeiten erkennen kann, gewähren

die auf die Lawinengröße N umgerechneten Kurven einen unmittelbaren Einblick in die physikalischen Zusammenhänge. Damit ergibt sich etwa folgendes, wobei es sich zunächst ausschließlich um den Fall nach innen laufender Elektronen (Außenkathode) handeln soll, und zwar bei Drucken oberhalb des der Minimumspannung entsprechenden p_{\min} : bei nicht zu großen r_a/r_i , besser gesagt bei nicht zu großen E_i/p , geschieht die EN bei der Anfangsspannung unzweifelhaft praktisch ausschließlich durch den Photoeffekt des in der Lawine erzeugten Lichtes an der Kathode (γ_K -Effekt). Im Falle des H_2 wird das (hauptsächlich in unmittelbarer Nähe des Anodendrahtes erzeugte) Lawinenlicht, dessen für die EN wesentlicher Teil weit im UV liegt, auf seinem Weg zur Außenkathode vom Gas stark absorbiert, so daß $N(pL)$ ($L = r_a - r_i$ = Schlagweite) ungefähr exponentiell ansteigt. Im einzelnen ergibt sich, daß $N(pL)$ gut durch eine Summe von ansteigenden e -Funktionen dargestellt werden kann, wobei jeder Summand einen bestimmten Absorptionskoeffizienten enthält. Das Kathodenmaterial, dessen Lichtempfindlichkeit natürlich wesentlich ist, war Cu, leicht oxydiert.

3. Es hat sich aber gezeigt, daß unter Umständen hiervon vollkommen abweichende Verhältnisse beobachtet werden, die (speziell bei H_2) durch folgende drei Möglichkeiten bestimmt werden:

1. Die Schlagweite L und damit die die Absorption bestimmende Größe μpL (μ = Absorptionskoeffizient) wird so groß, daß die photoelektrische Wirksamkeit des auf die Kathode gelangenden Lawinenlichtes zurücktritt gegenüber anderen EN-Prozessen.

2. Die photoelektrische Empfindlichkeit der Kathode ist sehr klein, so daß auch bei schwacher Absorption des Lawinenlichtes (d. h. bei kleinen pL) die photoelektrische EN keine wesentliche Rolle spielt gegenüber anderen EN-Prozessen.

3. E_i/p wird so groß, daß die mit dieser Größe ansteigenden EN-Effekte von vornherein alle anderen stark überwiegen, wie das bei kleinen p meist der Fall ist.

Wie hier gezeigt werden soll, handelt es sich in diesen drei Fällen sehr wahrscheinlich um die — wenn auch nicht unmittelbare — Stoßionisierung der positiven Ionen. Unsere erste Aufgabe besteht nun darin, — zunächst für den Fall der Außenkathode — die Bereiche der rein photoelektrischen EN klar zu trennen von denen, wo andere EN-Mechanismen vorherrschen. Dies erscheint zunächst nicht ganz leicht, da bei H_2 in allen hier untersuchten Fällen und Bereichen von p , r_a und r_i die $\ln N(p)$ -Kurven ungefähr denselben Charakter (erst steiler, dann flacher Anstieg) haben, für alle hier auftretenden EN-Mechanismen. Für die photoelektrische EN wäre ja ohne Absorption des EN-Lichtes $\ln N(p) \approx \text{const.}$ zu erwarten (wie das bei N_2 zum Teil tatsächlich der Fall zu sein scheint [1]). Bei H_2 bewirkt aber die Absorption des Lawinenlichtes einen Anstieg von $\ln N(p)$, der dem unter den anderen EN-Bedingungen auftretenden ganz ähnlich ist.

4. Es gelingt nun aber — speziell für H_2 — ohne weiteres, die Fälle der verschiedenen EN-Bedingungen klar voneinander zu trennen, indem man die Meßergebnisse daraufhin prüft, inwieweit ein von TOWNSEND angegebenes Ähnlichkeitsgesetz für hinreichend große r_a/r_i (z. B. [5]) gilt. Dieses Ähnlichkeitsgesetz lautet in einer für unsere Zwecke günstigen Form:

¹ Besser: $1/\lambda$ = der Strecke, nach deren Durchlaufen die Lawine auf das e -fache angewachsen ist.

Für hinreichend große r_a/r_i muß sich N als eine Funktion von $p r_i$ darstellen lassen, für verschiedene p und r_i . Es kann natürlich nur unter ganz bestimmten, gleich zu besprechenden Voraussetzungen gelten, und kommt etwa folgendermaßen zustande, wenn man beim Selbständigwerden der Entladung zunächst ausschließlich den TOWNSENDSchen β -Effekt als EN-Quelle annimmt (unter dieser Annahme wurde es ja von TOWNSEND abgeleitet): macht man bei konstantem p r_a groß genug, so wird die Feldstärke E_a oder besser E_a/p so klein, daß in der Nähe von r_a praktisch keine Stoßionisierung — auch der Elektronen — mehr stattfindet. Vergrößert man r_a bei konstantem E_i/p immer mehr, so ändert sich der Charakter der Entladung überhaupt nicht und N bleibt konstant. Das heißt, die EN wird unabhängig von r_a , das Selbständigwerden der Entladung wird allein durch E_i/p bestimmt. Da nun $E_i/p \sim 1/p r_i$, muß N eine eindeutige Funktion von $p r_i$ sein. Die Anfangsspannung U_a , die natürlich mit r_a zunimmt, wird sich so einstellen, daß $E_i/p = \text{const.}$ bleibt.

Das wesentliche bei diesem Vorgehen besteht also darin, daß man nachprüft, ob die EN eine Funktion nur von E_i/p ist oder nicht. Die β -EN muß natürlich eine eindeutige Funktion von E_i/p sein, bei anderen EN-Mechanismen braucht dies aber unter Umständen nicht der Fall zu sein.

5. Dieses TOWNSENDSche Ähnlichkeitsgesetz — wir wollen es der Kürze halber als $p r_i$ -Gesetz bezeichnen — gilt also zwar sicher für den Fall, daß die EN ausschließlich durch den β -Effekt erfolgt [wie übrigens die für diesen Fall geltenden Zündbedingungen für H_2 (13a, b) noch besonders zeigen], und zwar für beide Polaritäten, d. h. für Außen- und Innenkathode. Aus der Gültigkeit dieses Gesetzes darf aber natürlich durchaus nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß die EN etwa ausschließlich auf dem β -Effekt beruht, denn es muß auch für folgende andere EN-Prozesse — wenigstens angenähert — erfüllt sein:

a) Außenkathode.

1. Für photoelektrische EN ohne Absorption des EN-Lichtes im Gas, falls die photoelektrische Empfindlichkeit der Kathode unabhängig von p ist, welche letztere Bedingung übrigens meist erfüllt zu sein scheint (z. B. [9], [10]) (γ_{K0} -Effekt).

2. Für alle diejenigen EN-Prozesse, bei denen durch die positiven Ionen — unabhängig von deren Auftreffenergie — Elektronen aus der Kathode ausgelöst werden (β_{K0} -Effekt).

Für beide Fälle muß natürlich E_a noch so groß bleiben, daß alle aus der Kathode ausgelösten Elektronen abgeführt werden, d. h. daß die Rückdiffusion noch keine Rolle spielt. Für diese beiden Fälle ist eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit vom Kathodenmaterial zu erwarten, so daß hier das $p r_i$ -Gesetz immer nur für ein und dasselbe Kathodenmaterial (genau) gelten wird. Im übrigen sind diese beiden Fälle für uns unwichtig, da sie trivialerweise auf jeden Fall $N = \text{const.}$ ergeben würden, was bei H_2 — wenigstens in den hier untersuchten Parameterbereichen — nirgends auch nur angenähert auftritt. Nebenbei bemerkt erhält z. B. SCHÖFER [7] im homogenen Feld bei Argon eine derartige Konstanz von N , die auf dem β_{K0} -Effekt beruht. Außerdem wurde, wie gesagt, in gewissen pL -Bereichen bei N_2 im

Zylinderfeld ungefähr konstantes N festgestellt [das auf dem γ_{K0} -Effekt beruht. Schließlich muß das $p r_i$ -Gesetz gelten.

3. Für EN durch Photoionisierung im Gas (γ_G -Effekt).

In diesem Fall wäre, ebenso wie im Fall der β -EN auch Unabhängigkeit vom Kathodenmaterial zu erwarten (wegen der Gültigkeit des $p r_i$ -Gesetzes so ja keine γ_G -Photonen auf die Außenkathode treffen). Will man diesen Effekt nicht von vornherein als unwahrscheinlich ausschließen, so stellt er tatsächlich, wie sich zeigen wird — die einzige Möglichkeit dar, die neben dem β -Effekt zunächst übrig bleibt, um die Ergebnisse dieser Untersuchungen zu deuten. Es soll daher gleich an dieser Stelle etwas näher beleuchtet werden. Üblicherweise wird ja ein solcher Effekt für reine, ungemischte Gase bei den geringen Stromdichten der TOWNSENDentladung als unwesentlich für die EN betrachtet, da er nach den üblichen Vorstellungen nur auf dem Rekombinationslicht beruhen kann, das im Fall der TOWNSENDentladung viel zu schwach ist (z. B. [3], [30]). Daß tatsächlich das Rekombinationslicht, ein vom Quadrat der Stromdichte abhängiger Prozeß — ebenso wie andere quadratische Prozesse (Stufenprozesse usw.) — bei der Koronaentladung keine wesentliche Rolle spielen kann, scheint aus besonders aus der für kleine Ströme oberhalb von 100 V vollkommen linear ansteigenden Stromspannungskurve dieser Entladungsform hervorzugehen [8], [9]. LOEB [3] diskutiert nun zwar auch eine andere Möglichkeit für die Erzeugung von $h\nu > eU_i$ (U_i = Ionisierungsspannung des Gasmoleküls) und damit die γ_G -EN für reine Molekül-gase, nämlich die Stoßanregung innerer Elektronenschalen, er lehnt solche Prozesse aber wegen ihrer Seltenheit bei relativ kleinen Elektronenstoßenergien, und wegen der großen Wahrscheinlichkeit der Eigenionisierung-avor-emittieren wird als für die EN unwesentlich ab. Trotzdem soll ein solcher Effekt hier zunächst ins Auge gefaßt werden und es soll diskutiert werden, ob er mit den Versuchsergebnissen verträglich ist.

b) Innenkathode.

Es scheint mir kein vernünftiger Fall von EN denkbar, bei dem bei dieser Polarität das $p r_i$ -Gesetz nicht gelten dürfte, solange nicht EN-Prozesse in Spiel kommen, die von E_i selbst, nicht von E_i/p abhängen, d. h. solange nicht eine autoelektronische Entladung in irgendeiner Form wesentlich ist. Insbesondere muß das $p r_i$ -Gesetz hier auch gelten für photoelektrische EN mit Absorption des EN-Lichtes im Gas ($\gamma_{K\mu}$ -Effekt) und — was besonders wichtig ist — auch für den Fall von EN durch solche β_K -Effekte, bei denen die Elektronenausbeute der auf die Kathode treffende Teilchen von deren Auftreffenergie, d. h. von E_i/p abhängt (β_{KE} -Effekt). Eine Unabhängigkeit des $p r_i$ -Gesetzes vom Kathodenmaterial allerdings ist hier nur für die reine β -EN zu erwarten. Im Fall der γ_G -EN bei dieser Polarität ist mindestens eine schwache Abhängigkeit vom Kathodenmaterial zu erwarten, da ja ein Teil der nach innen laufenden — und schon ganz in der Nähe der Innenkathode entstehenden — EN-Photonen auf die Kathode treffen und dort ein zusätzliches γ_K -EN erzeugen wird. Eine schwache Materialabhängigkeit muß natürlich übrigens auch dann bestehen, wenn eine β -EN überwiegt, da immer

e zusätzliche γ_K -EN durch das Lawinenlicht vorhanden sein muß. Diese letztere ist aber in vielen Fällen unmerklich schwach.

Es ist eine andere Frage, inwieweit die experimentellen Schwierigkeiten, die bei dieser Polarität auftreten, und die unter anderem darin bestehen, daß die Rauigkeiten der Kathodenoberfläche hier wesentlich sein können, scheinbare Abweichungen vom $p r_i$ -Gesetz auftreten lassen. Man wird hier zweckmäßig r_i nicht zu weit heruntergehen, sondern dafür r_a groß machen, d. h. mit anderen Worten E_i nicht groß werden lassen, um diese Schwierigkeiten zu vermeiden. Im übrigen ist, wie wir gleich sehen werden, auch für diese Polarität das $p r_i$ -Gesetz gut bestätigt.

6. Besonders wichtig für unsere Betrachtungen sind nun aber die Fälle — sie sind nach dem eben Gesagten auf die Außenkathode beschränkt — für die das $p r_i$ -Gesetz nicht gelten kann: nämlich

1. bei photoelektrischer EN mit Absorption des N-Lichtes im Gas (γ_K -Effekt). In diesem Fall ist, wie in [1] eingehend gezeigt ist, in gewissen Parameterbereichen N eine Funktion nur von pL , wenn die photoelektrische Empfindlichkeit der Kathode konstant ist (und wenn r_a/r_i nicht zu klein ist). Durch diese Tatsache kann ohne weiteres einwandfrei entschieden werden, ob dieser Effekt für die EN wesentlich ist, wie sich gleich zeigen wird, und wie in [1] bereits auf andere Weise gezeigt wurde.

2. bei EN durch alle diejenigen Effekte, bei denen durch den Stoß irgendwelcher Teilchen auf die Kathode Elektronen ausgelöst werden, wenn die Elektronen-energie der Teilchen von deren kinetischer Energie abhängt, insbesondere, wenn die kinetische Energie der Teilchen von E/p abhängt (hauptsächlich β_{KE} -Effekt). Derartige Effekte scheinen allerdings bei uns höchstens im Fall der Innenkathode aufzutreten, da bei Außenkathode E_a/p immer sehr klein ist.

Mit diesen Überlegungen, die wohl so evident sein dürften, daß sich die Begründung für die einzelnen Fälle von selbst ergibt, haben wir eine Reihe von richtigen Kriterien gewonnen, mit deren Hilfe die Ergebnisse der Messungen gedeutet werden können, was nun geschehen soll.

Diskussion der Meßergebnisse.

7. Wir werden also zunächst die Meßergebnisse in der Form $\ln N(p_0 r_i)$ darstellen, d. h. wir werden sorgfältig gemessene $U_a(p; r_i, r_a)$ -Kurven mittels

$$N = \frac{A_\alpha U_a}{B_\alpha \ln(r_a/r_i)} \left[\exp\left(-\frac{B_\alpha}{U_a} \ln(r_a/r_i) p_0 r_i\right) - \exp(-\dots r_a) \right] \quad (2)$$

$$= \frac{A_\alpha}{B_\alpha} \cdot \frac{F_i}{p_0} \cdot p_0 r_i \left[\exp\left(-B_\alpha \frac{p_0}{F_i}\right) - \exp\left(-B_\alpha \frac{p}{E_a}\right) \right]$$

auswerten und $\ln N(p_0 r_i)$ auftragen (p_0 = auf 0°C reduzierter Druck). (2) ergibt sich aus (1) durch Integration zwischen r_a und r_i für das unverzerrte Zylinderfeld, wenn für α Gl. (7) verwendet wird. Die Konstanten in (7) sind bei uns $A_\alpha = 5,0$, $B_\alpha = 130$ (näheres darüber vgl. [11] und 24. 2.). Wenn das $p r_i$ -Gesetz gelten soll, so muß in (2) das Exponentialglied mit r_a vernachlässigbar klein sein. Zeigt sich bei der zahlenmäßigen Auswertung, daß dies nicht der Fall ist (wie das für sehr kleine p des öfteren

vorkommt), so kann das $p r_i$ -Gesetz von vornherein nicht gelten, denn $\ln N$ hängt ja dann noch von r_a ab, da in der Nähe von r_a noch merklich ionisiert wird. Bei Gültigkeit des $p r_i$ -Gesetzes ist also für die $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurve ein Minimum, das einer Minimumspannung entsprechen würde, nicht zu erwarten, da ja die Minimumspannung darauf beruht, daß die Außenelektrode mit r_a einen Teil des Feldbereiches, innerhalb dessen noch ionisiert würde, abschneidet. Das heißt mit anderen Worten: Wollte man das $p r_i$ -Gesetz für $p \rightarrow 0$ nachprüfen, so müßte man r_a bzw. $r_a/r_i \rightarrow \infty$ gehen lassen. Ein bestimmtes r_a/r_i wird also das $p r_i$ -Gesetz immer nur bis zu einem bestimmten minimalen Druck nachzuprüfen erlauben, der oberhalb des der Minimumspannung entsprechenden p_{\min} liegt. Übrigens gilt Gl. (2) unabhängig von der Polarität. Wenn also z. B. U_a für beide Polaritäten gleich ist, so ergibt sich gleiches $\ln N$.

Folgende Meßreihen¹ wurden mittels (2) ausgewertet und in Abb. 1 dargestellt:

1. S. WERNER [9] (ausgeheizte Gefäße, nur Außenkathode, aus Fe und Cu, H_2 sorgfältig gereinigt).

2. J. H. BRUCE [8] (ausgeheizte Gefäße, beide Polaritäten, Ni Elektroden, Abwesenheit von Hg-Dampf [?]).

3. E. DUBOIS [18] (ausgeheizte und unausgeheizte Elektroden, nur Innenkathode aus W, Mo, Pt, [Fe, Ni, Cu]).

4. H. FETZ und G. MEDICUS [1] (unausgeheizte Elektroden und Gefäße, nur Außenkathode, aus Cu (schwach oxydiert [1]), Apiezon-Gummidichtungen, Bomben- H_2 und Pd- H_2 , im folgenden als eigene Messungen bezeichnet).

5. A. JODLBAUER [21] (unausgeheizte Elektroden, mit Kathodenzerstäubung gereinigt, beide Polaritäten, Außenelektrode Cu, Innenelektroden Pt, V 2a-Stahl; Bomben- H_2).

6. O. DAUBENSPECK [6] (unausgeheizt, beide Polaritäten, Außenelektrode Messing (?), Innenelektroden Ag; Bomben- H_2).

Elektrodenradien vgl. Tabelle 1.

a) Außenkathode.

Bei den WERNERSchen Messungen (nur Außenkathode) lag r_a/r_i zwischen 26 und 260. r_a war 0,65 cm (Fe) und für eine Kurve 0,5 cm (Cu). Die Versuchsgefäße (Zählrohre) waren sorgfältig ausgeheizt. Der H_2 wurde sorgfältig gereinigt.

Die 4 Kurven für die Fe-Kathode (Abb. 1) fallen sehr gut zusammen. Die unterste Kurve (Cu-Kathode), die übrigens mit besonderer Sorgfalt gemessen wurde, weicht etwas nach unten ab. Darauf werden wir sogleich noch eingehen. Zu bemerken ist, daß $qU_a = \frac{\partial \ln N}{\partial U_a} \cdot \frac{U_a}{\ln N}$ sich zwischen etwa 1 und 1,3 bewegt (vgl. Abb. 4), d. h., daß sich Fehler in der U_a -Messung prozentual gleich stark oder etwas stärker in $\ln N$ bemerkbar machen. Leider fehlt jede

¹ Leider können die ausgedehnten Messungen von LEE und KURRELMAYER [19] nicht für unsere Zwecke herangezogen werden. Bei der Auswertung zeigt es sich, daß die dort auftretenden E_i/p ($p r_i$)-Kurven bei kleineren $p r_i$ etwa doppelt so große Zahlenwerte liefern, wie die hier verwendeten Messungen, und zwar sowohl bei H_2 als auch bei N_2 , was auf einem Irrtum in den zahlenmäßigen Angaben beruhen dürfte. Außer diesen wurden alle mir bekannt gewordenen Messungen in H_2 hier berücksichtigt.

Tabelle 1.

Material r_a	r_i [cm]	Material r_i	r_a/r_i	r'_i/r_i	r'_a [cm]	$L' = r'_a - r'_i$	Autor
Fe 0,65	$2,5 \cdot 10^{-3}$	W	260	40	26	25,9	WERNER
	$5,0 \cdot 10^{-3}$		130	20	13	12,9	
	$1,0 \cdot 10^{-2}$		65	10	6,5	6,4	
	$2,5 \cdot 10^{-2}$		26	4	2,6	2,5	
Cu 0,50	$5,0 \cdot 10^{-3}$		100	20	10	9,9	
Ni 2,3	$8,25 \cdot 10^{-2}$	Ni	27,9	1,21	2,78	2,68	BRUCE
	0,158		14,6	0,63	1,46	1,36	
Cu (oxyd.) 1,425	$1,475 \cdot 10^{-2}$	Stahl	96,6	6,79	9,66	9,51	FETZ-MEDICUS
	$5,0 \cdot 10^{-2}$		28,5	2,0	2,85	2,75	
	0,10		14,25	1,0	1,425	1,325	
	0,25		5,7	0,4	0,57	0,47	
	0,35		4,07	0,29	0,41	0,31	
	0,50		2,85	0,20	0,285	0,185	
	0,70		2,04	0,14	0,204	0,104	
Messing 0,975	$1,0 \cdot 10^{-2}$	W, Mo, Pt (Fe, Ni, Cu)	97,5	10	9,75	9,65	DUBOIS
Cu 2,0	$2,50 \cdot 10^{-2}$	Pt, V 2 a	80	4,0	8,0	7,9	JODLBAUER
Messing 3,4	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Ag	340	10	34	33,9	DAUBEN-SPECK
	$7,5 \cdot 10^{-3}$		453,5	13,33	45,35	45,25	
	$5,0 \cdot 10^{-3}$		680	20	68	67,9	
	$4,0 \cdot 10^{-3}$		850	25	85	84,9	

$$F_0 L = p'_0 L' = 1890 \text{ Torr cm}$$

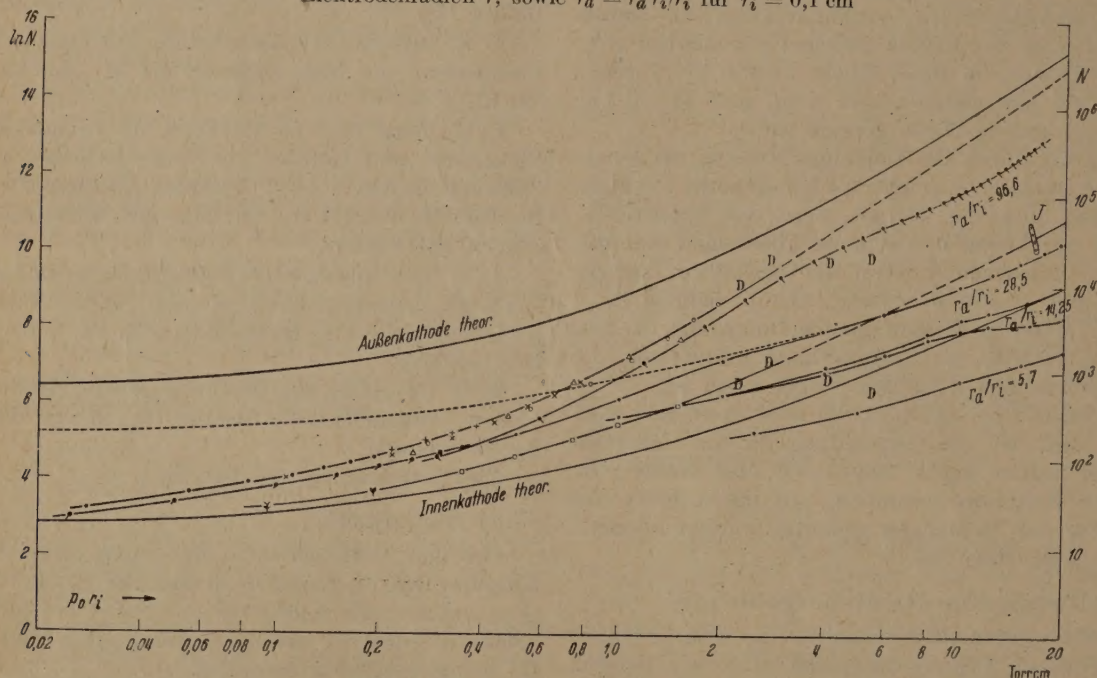
Elektrodenradien r , sowie $r'_a = r_a r'_i / r_i$ für $r'_i = 0,1 \text{ cm}$ 

Abb. 1. Lawinengröße $N(p_0 r_i)$ bei der Anfangsspannung im Zylinderfeld. N = Lawinengröße = Gesamtzahl der Elektronen einer Lawine, die ein von der Kathode ausgehendes Elektron allein durch α -Prozesse (direkt und indirekt) erzeugt, das Ausgangselektron mitgezählt. p_0 = Druck, auf 0° reduziert, in Torr; r_i = Radius der Innenelektrode in cm.

- $r_a/r_i = 260$
 - + $r_a/r_i = 130$
 - × $r_a/r_i = 65$
 - $r_a/r_i = 26$
 - $r_a/r_i = 100$
- } Außenkathode, WERNER

- △ Außenkathode
 - Innenkathode
 - Y Innenkathode
 - J JODLBAUER
 - D DAUBENSPECK
- } BRUCE

- (mit angeschriebenen r_a/r_i)
- } Außenkathode, FETZ-MEDICUS.

Temperaturangabe. Es wurde 20°C angenommen und auf 0°C reduziert.

Die Ergebnisse der BRUCESchen Messung mit Ni-Elektroden fallen für Außenkathode gut zusammen mit den WERNERSchen, wozu folgendes zu bemerken ist: BRUCE scheint als erster gezeigt zu haben, daß das $p r_i$ -Gesetz in der Form $\frac{E_i}{p_0} (p_0 r_i)$ bzw. (was diesem äquivalent ist) $E_i r_i (p_0 r_i)$ für H_2 unter sauberen

Bedingungen erfüllt ist. Er stellt die letztere Abhängigkeit in seiner Abb. 2 dar, wo die Meßpunkte seiner beiden Meßreihen sehr gut auf einer Kurve liegen. Dies gilt für jede der beiden Polaritäten. Die Abb. 2 der BRUCESchen Arbeit wurde aber nicht aus der zugehörigen Abb. 1 gewonnen, wo $U_a(p)$ für je zwei Meßreihen dargestellt ist. Leider fehlt nun auch bei BRUCE jede Temperaturangabe. Es ergibt sich aber bei der Auswertung seiner Abb. 2 für unsere

cke, daß hier auf 0°C reduziert wurde, denn nur dieser Annahme decken sich die Ergebnisse der Abb. 1 (offenbar für Zimmertemperatur) praktisch mit denen seiner Abb. 2. Aus diesem Grunde wurde diese Abb. 2 für unsere Zwecke herangezogen. der Auswertung zeigt sich allerdings auch, daß dem kleineren $r_a/r_i = 14,5$ bereits das Exponentenglied mit r_a in Gl. (2) merklich wird, wenn auch bei den kleinsten $p_0 r_i$ -Werten (z. B. $\approx 10\%$ bei $r_i = 0,2$; $\approx 1\%$ bei $p_0 r_i = 0,6$, Außenkathode). heißt, die Ergebnisse der beiden Meßreihen für die Werte von r_a/r_i müßten sich in Wirklichkeit den kleinsten $p_0 r_i$ um etwa 10% unterscheiden. Diese Abweichung liegt aber offenbar unterhalb der Meßgenauigkeit von BRUCE, oder besser gesagt, es werden bei den kleinen $p_0 r_i$ zu wenige Meßpunkte genommen.

8. Die Tatsache, daß die Ergebnisse von BRUCE innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen von WERNER zusammenfallen, ist deshalb wichtig, weil BRUCE durch verdoppelte Hg-Fallen mit flüssiger Luft und durch Aussetzen der Elektroden dafür sorgt, daß kein Hg-Dampf im Versuchsgefäß war. WERNER erwähnt von einer ähnlichen Maßnahme nichts, und es ist anzunehmen, daß bei ihm Hg-Dampf im Versuchsgefäß war (ebenso wie bei den eigenen Messungen, wo dauernd ein Hg-Manometer angeschlossen war). Allerdings war bei WERNER der minimal vorkommende Druck etwa 20 Torr (bei den eigenen Messungen sogar etwa 20 Torr), daß der Hg-Dampf partialdruckmäßig immer weniger als etwa 10^{-4} ausgemacht haben muß (vgl. zu aber 37.!).

9. Die Ergebnisse der eigenen Messungen, auch $r_a/r_i = 96,6$, liegen durchwegs unterhalb der der beiden genannten Autoren, soweit sich die Meßbereiche überdecken. Die Abweichungen betragen bei den kleinsten $p_0 r_i$ etwa 10% , bei den größten etwa 4% von N . Es ist nicht wahrscheinlich, daß diese Abweichungen allein auf Meßfehler zurückzuführen sind, sie betreffen vielmehr wahrscheinlich auf einer schwachen zusätzlichen EN durch den sichtbaren Teil des Lawinenlichtes — oder besser, durch denjenigen Teil des Lawinenlichtes, der nicht im Gas absorbiert wird. Diese zusätzliche EN macht sich bei der von uns verwendeten Cu-Kathode — im Gegensatz zu den Fe- und Ni-Kathoden der beiden anderen Autoren — wahrscheinlich in dieser Weise schwach bemerkbar. Das gleiche dürfte für die WERNERSche Kurve mit der Fe-Kathode gelten, die ja auch in ähnlicher Weise in der „ $p r_i$ -Grenzkurve“, wie wir die Kurve durch die höheren Werte kurz nennen wollen, nach unten abweicht und sich gut an die Kurve aus den eigenen Messungen anschließt. (Näheres über das sichtbare Lawinenlicht unter 25., hier sei nur einsteilen vermerkt, daß das sichtbare Lawinenlicht mit zunehmendem p abnimmt.) Im großen und ganzen stimmen aber auch bei den Ergebnissen der eigenen Messungen mit $r_a/r_i = 96,6$ innerhalb des Überlappungsbereiches von einer Übereinstimmung mit der $p r_i$ -Grenzkurve gesprochen werden. Dagegen weichen die übrigen Kurven der eigenen Messungen, also alle diejenigen mit kleineren r_a/r_i , ganz wesentlich vom $p r_i$ -Gesetz ab, bis auf den untersten Bereich der Kurve für $r_a/r_i = 28,5$, der gerade noch in die Kurve für $r_a/r_i = 96,6$ einmündet. Mit zunehmendem $p r_i$ verlaufen diese Kurven — es sind in Abb. 1 nur drei

beispielsweise eingetragen — weiter und weiter unterhalb der $p r_i$ -Grenzkurve, und zwar um so weiter unterhalb, je kleiner r_a/r_i wird. Daraus ergibt sich also zunächst:

1. Das $p r_i$ -Gesetz ist sehr gut erfüllt für die Meßreihen von WERNER und BRUCE mit Fe- und Ni-Kathoden.

2. Die Abweichungen der eigenen Messungen mit $r_a/r_i = 96,6$ von der Grenzkurve durch die WERNER-BRUCESchen Werte sind gering, ebenso wie die der WERNERSchen Kurve für Cu-Kathode, und rühren wahrscheinlich von einer kleinen zusätzlichen EN durch das sichtbare bzw. nicht absorbiertwerdende Lawinenlicht her.

3. Für ein und dasselbe Kathodenmaterial ist voraussichtlich das $p r_i$ -Gesetz streng gültig, solange der einer Absorption unterliegende — und photoelektrisch besonders wirksame — Teil des Lawinenlichtes nicht wesentlich ist, d. h. entweder durch hinreichend große pL wegabsorbiert wird (große $p r_i$, große N), oder aber gegenüber derjenigen Art der EN, die für die $p r_i$ -Grenzkurve verantwortlich ist, von vornherein nicht ins Gewicht fällt (kleine $p r_i$, kleine N).

10. Der Verlauf der vom $p r_i$ -Gesetz abweichenden Kurven der eigenen Messungen ist also nach dem bisherigen und besonders nach den Ausführungen von [1] so zu deuten, daß in diesen Fällen mit zunehmendem $p r_i$ (d. h. mit abnehmendem E_i/p , vgl. Abb. 2) mehr und mehr der $\gamma_{K\mu}$ -Effekt überwiegt, und zwar deshalb, weil die Wirksamkeit dieses EN-Effektes mit zunehmendem $p r_i$ viel weniger rasch abnimmt als die Wirksamkeit desjenigen EN-Effektes, der für die $p r_i$ -Grenzkurve maßgebend ist und den wir vorläufig der Kürze halber mit ξ -EN bezeichnen wollen. Der untere Teil unserer Kurve für $r_a/r_i = 96,6$, Abb. 1, tritt also als einhüllende Grenzkurve auf, in die die übrigen Kurven für kleinere r_a/r_i mit abnehmendem $p r_i$ einmünden. (Dies letztere Verhalten gilt natürlich nur solange als sich kein Einfluß von r_a bemerkbar macht.) Wir wollen aber, wenn wir von der $p r_i$ -Grenzkurve sprechen, darunter diejenige durch die WERNER-BRUCESchen Punkte verstehen, die wahrscheinlich praktisch identisch ist mit einer idealen Kurve für den Fall einer photoelektrisch vollkommen unempfindlichen Kathode. Die Fortsetzung dieser $p r_i$ -Grenzkurve für größere $p r_i$ über den durch Meßpunkte belegten Bereich hinaus ist in Abb. 1 gestrichelt eingezeichnet. Sie ergibt sich — insbesondere in der Darstellung mit logarithmischem Maßstab für $p r_i$ (Abb. 1) — ganz von selbst, und wird durch die später zu besprechende theoretische Kurve bekräftigt.

Man wird nun sofort fragen, warum bei den WERNERSchen und den BRUCESchen Messungen das $p r_i$ -Gesetz gilt, und zwar für alle dort vorkommenden r_a/r_i , während bei den eigenen Messungen nur die Kurve für $r_a/r_i = 96,6$ (angenähert) mit der $p r_i$ -Grenzkurve zusammenfällt und alle Kurven für kleinere r_a/r_i ganz ausgesprochen davon abweichen, obwohl bei den fremden und den eigenen Messungen durchaus vergleichbare $r_a/r_i < 96,6$ vorkommen (Tabelle 1). Die nächstliegende Antwort auf diese Frage ist die, daß bei WERNER und BRUCE die photoelektrische Empfindlichkeit der Kathode geringer war als bei den eigenen Messungen.

Wenn man abschätzen will, um welchen Faktor etwa die photoelektrische Empfindlichkeit bei WERNER

und BRUCE mindestens geringer sein mußte als bei den eigenen Messungen, damit der beobachtete Unterschied auftritt, kann etwa folgende überschlägige Betrachtung gemacht werden: Wenn die photoelektrische Empfindlichkeit der bei den eigenen Messungen verwendeten Kathode um den Faktor 10 geringer gewesen wäre, so würde z. B. unsere Kurve für $r_a/r_i = 28,5$ für größere $p r_i$ (von etwa $p r_i \approx 4$ an, wo sie praktisch allein durch photoelektrische EN bestimmt wird) nach oben um eine Zehnerpotenz parallel verschoben gewesen sein. Dies ergibt sich ja aus der für rein photoelektrische EN geltenden Zündbedingung (3), wenn die Photonenlawine $N^* \sim N$,

$$N \gamma_K = \text{const. } e^{\mu p L} \quad (3)$$

wo γ_K die Elektronenausbeute eines Photons ist. Die Kurve würde dann (Abb. 1) statt bei $p_0 r_i \approx 0,4$ bei etwa $p_0 r_i \approx 2$ in unsere Kurve für $r_a/r_i = 96,6$ einmünden, also etwa eine Zehnerpotenz weiter oben. Das heißt ihr Verlauf unterhalb von $p_0 r_i \approx 2$ würde dann ungefähr zusammenfallen mit unserer Kurve für $r_a/r_i = 96,6$. Das heißt also, bei dieser um eine Zehnerpotenz verringerten photoelektrischen Empfindlichkeit unserer Kathode wäre das $p r_i$ -Gesetz bereits bis zu $p_0 r_i \approx 2$ und bis herab zu $r_a/r_i = 28,5$ erfüllt gewesen, also in demselben Bereich wie es bei WERNER erfüllt ist. Ganz ähnliche zahlenmäßige Verhältnisse ergeben sich, wenn man die BRUCESchen Werte für $r_a/r_i = 14,57$ mit unseren für 14,25 vergleicht. Das heißt also, daß eine Verkleinerung der photoelektrischen Empfindlichkeit unserer Kathode um etwa den Faktor 10 bis 15 bereits dazu geführt hätte, daß auch bei den eigenen Messungen das $p r_i$ -Gesetz in demselben Parameterbereich erfüllt gewesen wäre wie bei WERNER und BRUCE. Ein solcher Faktor 10 bis 15 für die photoelektrische Empfindlichkeit von Cu-Kathoden gegenüber Fe und Ni erscheint selbst bei den hier voraussichtlich ins Spiel kommenden sehr kurzen Wellenlängen ($> 785 \text{ \AA}$) nicht unvernünftig hoch, wobei allerdings wahrscheinlich nicht die Fe- und Ni-Kathoden eine besonders kleine, sondern die Cu-Kathoden eine relativ große photoelektrische Empfindlichkeit haben werden, wie das eigene Beobachtungen mit einem Lichtzähler mit Cu-Kathode in H_2 , sowie die gleich zu besprechenden Beobachtungen von JODLBAUER [21] nahelegen.

11. Es muß nun aber auch möglich sein, die Abweichungen vom $p r_i$ -Gesetz — die ja im wesentlichen nur bei den eigenen Messungen für die kleineren r_a/r_i auftreten — mit Hilfe der in [1] gewonnenen Vorstellungen über die Absorption des EN-Lichtes quantitativ zu verfolgen. Betrachten wir beispielsweise die beiden Kurven für $r_a/r_i = 96,6$ und für $r_a/r_i = 28,5$ der eigenen Messungen, so können wir nach den bisherigen — und besonders nach den späteren Ausführungen — diejenige für $r_a/r_i = 96,6$ in ihrem unteren Bereich als identisch mit der $p r_i$ -Grenzkurve betrachten (abgesehen von dem kleinen Unterschied, der nach 9. und 25. auf das sichtbare Licht zurückgeführt wird). In diesem Fall muß nach [1] die $p r_i$ -Grenzkurve in der Weise zustandekommen, daß alles photoelektrisch besonders wirksame Lawinenlicht wegabsorbiert ist, so daß die $\gamma_{K\mu}$ -EN keine Rolle mehr spielt gegenüber der ξ -EN, denn die photoelektrische Empfindlichkeit der Kathode war — im Gegensatz zu den Verhältnissen bei WERNER und BRUCE — sicher

nicht so klein, daß sie für die EN von vornherein keine Rolle gespielt hätte, wie die übrigen Kurven der eigenen Messungen, die ja mit vergleichbarer (wenn auch nicht ganz gleicher) Lichtempfindlichkeit Kathode ausgeführt wurden, deutlich zeigen. Kurve für $r_a/r_i = 28,5$ dagegen liegt bereits so unterhalb der $p r_i$ -Grenzkurve, daß für größere $p r_i$ praktisch nur mehr der $\gamma_{K\mu}$ -Effekt eine Rolle spielt. Um nun beispielsweise diese beiden Kurven miteinander vergleichen zu können, ist es zweckmäßig zunächst die Elektrodenabmessungen und Druck nach dem gewöhnlichen Ähnlichkeitsgesetz mit $p p' L' = \text{const.}$ so umzurechnen, daß für beide Kurven das gleiche r'_i auftritt. Dann haben wir in dem zu gehörigen r'_a oder besser $L' = r'_a - r'_i$ eine unmittelbare anschauliche Abmessung, die die Absorption bestimmt. Diese Umrechnung ist in Tabelle 1 — gleich für (auch in [1]) vorkommenden Werte — geschehen, zwar für $r'_i = 0,1 \text{ cm}$. Wie man sieht, ist die Schwere L' für unser $r_a/r_i = 96,6$ um mehr als das 6-fache größer als für $r_a/r_i = 28,5$. Das macht natürlich für die Absorption des EN-Lichtes sehr viel aus. Wir können nun folgendermaßen argumentieren: Wenn die Kurve für $r_a/r_i = 96,6$ identisch sein soll mit der $p r_i$ -Grenzkurve, so muß bei gleichen $p_0 r_i = p'_0 r'_i$ die Zahl der Photonen, die aus einer Lawine bei $r_a/r_i = 96,6$ noch an der Kathode ankommen wesentlich größer sein als die Photonenzahl aus der Lawine für $r_a/r_i = 28,5$ (obwohl die letztere Lawine, wie man aus Abb. 1 entnimmt, wesentlich größer ist als die erstere!), d. h. im ersteren Fall soll ja die $\gamma_{K\mu}$ -EN keine Rolle spielen, verglichen mit dem letzteren. Setzen wir — wie das in diesem Fall sicher ohne größeren Fehler möglich ist — die Photonenlawine $N^* \sim N$, so ist $N_{28,5}/N_{96,6}$ gleich dem Verhältnis der (von unmittelbarer Anoden- nahe ausgehenden) Photonenlawinen. Multipliziert wir mit den zugehörigen Absorptionsfaktoren für ein bestimmtes $p_0 r_i$, so erhalten wir

$$\frac{N_{28,5}^*}{N_{96,6}^*} = \frac{N_{28,5}}{N_{96,6}} \exp(\mu [(p_0 L)_{96,6} - (p_0 L)_{28,5}])$$

als das Verhältnis der an der Kathode ankommenden Photonenzahlen bei gleichen $p_0 r_i$, aber verschiedenen $p_0 L$. Dies muß also eine Zahl ergeben, die groß gegen 1, wenn unsere Deutung richtig sein soll. In der Tabelle 2 ist dieses Verhältnis für einige Werte von $p_0 r_i$ eingetragen, und zwar für $\mu = 4 \cdot 10^3 \text{ cm Torr}^{-1}$. Wie man sieht, wird dieses Verhältnis rasch sehr groß gegen 1. Diese notwendige Bedingung für unsere Deutung ist also jedenfalls erfüllt.

Tabelle 2.

$p_0 r_i$	$(p_0 L)_{28,5}$	$(p_0 L)_{96,6}$	$N_{28,5}$	$N_{96,6}$	$N_{28,5}^*/N_{96,6}^*$
1	27,5	94	403	765	7,
2	55	188	1174	4215	56,
3	82,5	282	2056	9900	605
4	110	376	3140	17300	7560

$N_{28,5}^*/N_{96,6}^* = N_{28,5}/N_{96,6} \exp(\mu \Delta p_0 L)$ für $r_a/r_i = 28,5$ und der eigenen Messungen bei $\mu = 4 \cdot 10^3 \text{ cm Torr}^{-1}$.

12. Unterhalb des Bereiches, wo die bei den betrachteten Kurven zusammenlaufen, also von $p_0 r_i \approx 0,4$ an, werden natürlich die Zahlen der Photonen, die in beiden Fällen die Kathode erreichen gleich groß, da wegen der kleinen p_0 die Absorption keine Rolle mehr spielt. Hier spielt aber offenbar

Die $\gamma_{K\mu}$ -EN keine Rolle mehr, da hier die ξ -EN überwiegt. Diese letztere kann aber wegen des steilen Anstieges¹ der $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurven, besonders bei kleinen $p_0 r_i$ auf keinen Fall auf einem β_K -Effekt beruhen, wie das die Betrachtungen unter 5. b) gezeigt haben. Die eigentliche Bedeutung der $p r_i$ -Grenzkurve soll erst behandelt werden, wenn die Verhältnisse bei Innenkathode betrachtet sind. Vorher muß aber noch folgendes bemerkt werden: Die Tabelle 2 wurde gewonnen mit $\mu = 4 \cdot 10^{-2}$ /cm Torr. Es ist der größte Wert, der in [1] ermittelt wurde. Er ist wahrscheinlich einer besonders kurzwelligen Komponente des Lawinenlichtes zuzuschreiben, während die längerwelligen Komponenten mit wesentlich kleineren μ absorbiert werden. Diese längerwelligen Komponenten kommen also in den von uns in der Tabelle 2 betrachteten Fällen fast ungeschwächt auf die Kathode. Ihre photoelektrische Wirksamkeit γ_K ist aber soviel geringer, verglichen mit der betrachteten kurzwelligen Komponente, daß sie ihr gegenüber — und erst recht gegenüber der ξ -EN — in den kleinen $p_0 r_i$ fast keine Rolle spielen. Dies ergibt sich eindeutig aus [1], wo sich gezeigt hat, daß diese längerwelligen Komponenten erst bei viel größeren N und geringeren E_i/p_0 (Abb. 2). Wie man aus Abb. 1 sieht, nimmt ja die ξ -EN, die die Grenzkurve erzeugt, mit zunehmendem $p_0 r_i$ stark ab, d. h. die Grenzkurve für $\ln N(p_0 r_i)$ steigt mit $p_0 r_i$ steil an, während die von einer $\gamma_{K\mu}$ -EN bestimmten Kurventeile viel flacher ansteigen. Wenn wir bei der Berechnung der Tabelle 2 nur mit $\mu = 4 \cdot 10^{-2}$ gerechnet haben, so haben wir zu ungünstig gerechnet, da in Wirklichkeit ein noch größerer scheinbarer Wert μ_s vorhanden ist, der durch die dazukommenden kleineren μ erzeugt wird. Es lohnt sich nicht, dies zu berücksichtigen, da das Ergebnis schon mit $\mu = 4 \cdot 10^{-2}$ hinreichend beweiskräftig ist.

b) Innenkathode.

13. Für diese Polarität stehen außer einem einzelnen Meßpunkt von JODLBAUER [21] bei Atmosphärendruck (und den ungenauen Werten von DAUBENPECK [6]) nur die Messungen von BRUCE [8] mit Ni-Kathoden, $r_a/r_i = 27,9$ und $14,57$ und die von DUBOIS [18] mit W, Mo, Pt (Fe, Ni, Cu) Kathoden, $r_a/r_i = 97,5$ zur Verfügung. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 1 eingetragen.

Die BRUCESchen Messungen erstrecken sich über einen $p_0 r_i$ -Bereich zwischen etwa $0,3$ bis $1,5$ cm Torr. BRUCE zielte darauf ab, das $p r_i$ -Gesetz zu bestätigen. Es zeigte sich dabei, daß etwaige Abweichungen von diesem Gesetz unterhalb der Meßgenauigkeit lagen, d. h. BRUCE stellt fest, daß das $p r_i$ -Gesetz auch bei dieser Polarität gut erfüllt ist. Dies ist nach unseren Betrachtungen unter 5. b) für ein und dasselbe Kathodenmaterial nicht anders zu erwarten.

DUBOIS dagegen hatte ausschließlich die Absicht, etwaige Einflüsse des Kathodenmaterials zu untersuchen. Dabei zeigte sich etwa folgendes: Die von ihm untersuchten Kathoden aus W, Mo, Pt (Fe, Ni, Cu) streben bezüglich der Anfangsspannung bei einem

¹ Der Anstieg der $p r_i$ -Grenzkurve, d. h. $\partial(\ln N)/\partial(p_0 r_i)$ ist für $p_0 r_i \rightarrow 0$ am größten und nimmt monoton mit zunehmendem $p_0 r_i$ ab. Dies sieht man besser, wenn man $p_0 r_i$ nicht in logarithmischem Maßstab, wie in Abb. 1, sondern in linearem Maßstab aufträgt.

bestimmten Druck dem gleichen Endzustand zu, bei dem die Anfangsspannung am größten wird, wenn sie hinreichend lange einer (schwachen) Kathodenzerstäubung unterworfen werden. Das heißt also, es ist zwar unter Umständen ein beträchtlicher Materialeinfluß vorhanden, der vielleicht auf einen β_K -Effekt zurückzuführen ist, dieser klingt aber mehr oder weniger rasch ab, wenn die Oberfläche der Kathoden durch Kathodenzerstäubung abgetrommelt wird. Die Ergebnisse für den Endzustand der DUBOISSchen Messungen für W, Mo, Pt sind in Abb. 1 eingetragen. DUBOIS gibt an, daß die geringen Unterschiede für die verschiedenen Materialien unterhalb seiner Meßgenauigkeit liegen, d. h. daß für diesen Endzustand praktisch keine Materialabhängigkeit zu beobachten ist. (Die Ergebnisse für die eingeklammerten Materialien (Fe, Ni, Cu) sind nicht eigens angegeben.) Die Anfangsspannungen für den Anfangszustand der Kathoden bei DUBOIS liegen allerdings wesentlich unterhalb der für den Endzustand z. B.:

$p_0 r_i$	U_{aA}	U_{aE}	$\ln N_A$	$\ln N_E$
0,094	330 V	440 V	2,34	2,77
0,192	430 V	530 V	3,28	3,60

Sehr interessant in diesem Zusammenhang ist eine Beobachtung von EHRENKRANZ [22] im homogenen Feld, wo sich ergibt, daß die Minimumspannung einer Pt-Kathode in H_2 durch Kathodenzerstäubung von etwa 200 V allmählich auf 275 V asymptotisch ansteigt.

Besonders wichtig für uns ist die Tatsache, daß die aus den DUBOISSchen und die aus den BRUCESchen Messungen gewonnenen Punkte der Abb. 1 auffallend genau auf einer glatten Kurve liegen. Dies ist eine weitere Bestätigung sowohl für die Gültigkeit des $p r_i$ -Gesetzes, als auch für dessen Unabhängigkeit vom Kathodenmaterial. Bei BRUCE handelt es sich übrigens sicher um den Endzustand der Kathoden, da sie vor den Messungen einer kräftigen Glimmentladung ausgesetzt waren.

Die Messungen von JODLBAUER [21] bei Atmosphärendruck, mit Außenelektrode aus Cu, Innenelektroden aus Pt, und V 2a-Stahl sind in dreifacher Richtung interessant: 1. Er erhält Unabhängigkeit vom Drahtmaterial. 2. Sein Meßpunkt liegt sehr gut auf der extrapolierten Kurve durch die bisher besprochenen Punkte für Innenkathode. 3. Er beobachtet keinen Polaritätseinfluß.

Leider gibt er keine genauen Druckwerte an. Bei der Auswertung wurde deshalb der mittlere Münchner Luftdruck (720 Torr) und dazu Schwankungen von $\pm 3\%$ angenommen. Dafür konnte wegen seiner genauen Temperaturangabe ($32^\circ C$, Thermostat) zuverlässig reduziert werden. Punkt 1, Unabhängigkeit vom Kathodenmaterial bei Innenkathode, ist eine weitere Bestätigung der bisherigen diesbezüglichen Feststellungen und zwar wieder für den Endzustand, der, wie JODLBAUER eigens angibt, durch vorherige länger dauernde Koronaentladung erreicht war. Punkt 2, erwartungsgemäße Lage des JODLBAUERSchen Punktes bei Extrapolation der Kurve durch die bisher besprochenen Punkte, kann erst richtig beurteilt werden, wenn die theoretischen Kurven besprochen sind (23.). Punkt 3 endlich, Fehlen des Polaritätseinflusses, kommt anschließend zur Sprache.

c) Polaritätseinfluß.

14. Eines der für uns wichtigsten experimentellen Ergebnisse ist der Einfluß der Polarität auf die Anfangsspannung und damit auf die Lawinengröße. Bei H_2 , wie bei allen reinen unedlen Gasen, ist die Anfangsspannung für Innenkathode kleiner als für Außenkathode — und zwar oft ganz wesentlich kleiner — wenigstens bei nicht zu großen und nicht zu kleinen $p r_i$. Dementsprechend liegt die $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurve für die Innenkathode wesentlich unterhalb der für die Außenkathode. Dieser Polaritätseinfluß wird bei sauberen Verhältnissen immer beobachtet, er verschwindet aber meist mit zunehmendem $p r_i$, wie z. B. bei JODLBAUER (zufällig) bei etwa $p_0 r_i \approx 16$. Besonders wesentlich für uns sind 2 Feststellungen:

1. Wenn bei Außenkathode die $p r_i$ -Grenzkurve gilt, und für die Innenkathode der DUBOISSCHE Endzustand vorhanden ist, so ist der Polaritätseinfluß offenbar wohl definiert und man erhält für Innenkathode kleinere Anfangsspannungen und Lawinengrößen als für Außenkathode.

2. Der Polaritätseinfluß nimmt unter diesen Voraussetzungen bezüglich der Lawinengröße mit zunehmendem $p r_i$ stark zu, z. B. sieht man aus Abb. 1, daß bei $p_0 r_i \approx 0,2$ der Unterschied der $\ln N$ für Außen- und Innenkathode $4,6 - 3,7 = 0,9$ beträgt ($N_a/N_i \approx 2,5$), während sich für $p_0 r_i \approx 2$ ergibt: $8,7 - 6,4 = 2,3$ ($N_a/N_i \approx 10$). Das heißt also, die $p r_i$ -Grenzkurve für Außenkathode steigt wesentlich steiler an als die $p r_i$ - (Grenz-) Kurve für Innenkathode. Dieses Verhalten gilt aber, wie betont, nur für besonders definierte Verhältnisse, d. h. bei Gültigkeit des $p r_i$ -Grenzgesetzes für Außenkathode (und natürlich auch für Innenkathode), wobei im letzteren Fall außerdem der DUBOISSCHE Endzustand der Kathoden vorhanden sein muß.

Sind dagegen diese beiden Voraussetzungen nicht erfüllt, so können ganz andere Verhältnisse vorliegen: z. B. der Polaritätseinfluß kann verschwinden, wie im Fall JODLBAUER. Dort lagen offenbar folgende Umstände vor: Seine Außenkathode (Cu) war photoelektrisch relativ sehr empfindlich, und zwar etwa 5–10mal so empfindlich wie die Außenkathode bei den eigenen Messungen (Cu, schwach oxydiert). Die letztere Tatsache ersieht man aus dem Unterschied zwischen den $\ln N$ ($\approx 12,9$) für $r_a/r_i = 96,6$ der eigenen Messungen mit Außenkathode und der Lawinengröße für den JODLBAUERSCHEN Punkt ($\ln N \approx 10,5$), wenn man noch den Unterschied in der Schlagweite ($L' = 9,5$ und $7,9$, Tabelle 1) und damit verschiedene Absorption des EN-Lichtes berücksichtigt. Für beide Punkte ist ja offenbar praktisch nur eine $\gamma_{K\mu}$ -EN wesentlich; für den JODLBAUERSCHEN Punkt von vornherein, da er weit unterhalb unserer Kurve für $r_a/r_i = 96,6$ liegt, für unsere Kurve in diesem $p_0 r_i$ -Bereich ebenfalls, da sie wesentlich unterhalb der extrapolierten (gestrichelten) $p r_i$ -Grenzkurve verläuft. Weiterhin müssen aber die Innenkathoden (Pt, V 2a) bei JODLBAUER photoelektrisch relativ unempfindlich gewesen sein, da sich sonst bei dem relativ großen $\ln N = 10,5$ ($N \approx 3,6 \cdot 10^4$) auch bei dieser Polarität ein Einfluß der γ_K -EN hätte bemerkbar machen müssen, was offenbar aber nicht der Fall war, da erstens kein Materialeinfluß vorhanden war und da zweitens der JODLBAUERSCHE Punkt sehr gut auf der extrapolierten $p_0 r_i$ - (Grenz-) Kurve für Innenkathode liegt.

Man sieht aber an Hand dieses Falles ohne weiteres, daß z. B. unter den Elektrodenmaterialverhältnissen von JODLBAUER für kleinere r_a/r_i sogar ein umgekehrter Polaritätseinfluß zu erwarten gewesen wäre. Man braucht nur z. B. die Kurve für die kleineren r_a/r_i der eigenen Messungen zum Vergleich heranziehen. Diese verlaufen für das JODLBAUERSCHE $p_0 r_i \approx 16$ bereits alle unterhalb des JODLBAUERSCHEN Punktes. Bei gleichen Kathodenmaterialverhältnissen wie bei JODLBAUER, hätte sich hier also voraussichtlich ein starker umgekehrter Polaritätseinfluß ergeben (was er übrigens auch schon beobachtet worden zu sein scheint, z. B. [5]). Der Unterschied in der Anfangsspannung wäre dabei allerdings relativ sehr gering gewesen, wie aus Abb. 2 ($\frac{E_i}{p_0}(p_0 r_i)$) sofort ersichtlich ist. Dies hängt damit zusammen, daß qV_a (Abb. 1) mit zunehmendem $p_0 r_i$ stark ansteigt, ein Punkt, der bei der Diskussion derartiger Fälle meist nicht beachtet wird, und auf den unter 32. noch näher eingegangen wird.

Je nachdem, ob der DUBOISSCHE Endzustand der Kathode vorliegt oder nicht, ob die Innenkathode photoelektrisch besonders empfindlich sind oder nicht, ob die Außenkathode photoelektrisch besonders empfindlich ist oder nicht, ob r_a/r_i groß oder klein ist, können sich ganz verschiedene Verhältnisse für den Polaritätseinfluß einstellen, die in ihrer Gesamtheit betrachtet sehr undurchsichtig sein können. Für den Fall aber, daß die von uns herausgeschälten definierten Verhältnisse vorliegen, ist der Einfluß der Polarität ganz klar und eindeutig und bildet, wie wir gesehen werden, eines der wichtigsten Kriterien für die Deutung der EN-Verhältnisse.

Daß übrigens bei Innenkathode nicht eigentlich von einer $p r_i$ -Grenz-Kurve gesprochen werden kann, da alle bisher besprochenen Punkte auf ein und derselben Kurve liegen, ist offenbar nicht ganz zufällig. Es hängt damit zusammen, daß bei dieser Polarität bei gleichen $p_0 r_i$ die Lawinengrößen von vornherein wesentlich kleiner sind als bei der anderen Polarität, so daß wegen der kleineren Photonenlawine eine γ_K -EN von vornherein erst bei viel größeren $p r_i$ eine Rolle spielen wird als bei der umgekehrten Polarität. In Wirklichkeit werden aber auch bei dieser Polarität bei größeren $p r_i$ mit Sicherheit γ_K -Einflüsse zu erwarten sein, die bewirken dürften, daß die $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurven mit zunehmender Lichtempfindlichkeit der Kathoden weiter und weiter unterhalb einer Grenzkurve für unendlich kleine Lichtempfindlichkeit verlaufen müßten. Daß darüber Beobachtungen fehlen, ist in Wirklichkeit doch nur ein Zufall, oder besser gesagt, es kommt daher, daß man als Drahelektroden meist photoelektrisch relativ unempfindliche Materialien verwendet.

15. Mehr anhangsweise sollen noch die Ergebnisse von DAUBENSPECK [6] besprochen werden, die leider wesentlich weniger genau zu sein scheinen als die bisher besprochenen Autoren, vor allem was den Fall der Innenkathode anbetrifft. Dies geht schon aus den offenbar abgerundeten Zahlenangaben für den Druck und vor allem für die Anfangsspannung bei Innenkathode hervor, abgesehen davon, daß die in Abb. 1 eingetragenen Punkte wesentlich mehr streuen als die der übrigen Autoren. Es fehlt auch jede Temperaturangabe. (Es wurde wieder von Zimmertemperatur

auf 0° C reduziert.) Die Besonderheit bei den DAUBENSPECKschen Messungen besteht darin, daß bei praktisch konstantem $p_0 L$ durch Änderung des sehr kleinen $p_0 r_i$ verschiedene $p_0 r_i$ eingestellt worden sind (vgl. Tabelle 1). Es wurde also bei konstantem Druck mit verschieden dicken Innenelektroden gemessen, wobei a/r_i immer so groß war (am größten von allen bisher behandelten Meßreihen), daß $p_0 L$ weit innerhalb der Meßgenauigkeit konstant blieb. Damit war also konstante Absorption des EN-Lichtes bei veränderlichem $p_0 r_i$ gegeben. Es war deshalb bei Außenkathode solange ein konstantes $\ln N(p_0 r_i)$ zu erwarten, als der K_0 -Einfluß für die EN überwog, und erst wenn $p_0 r_i$ kleiner und kleiner, und damit E_i/p_0 größer und größer wurde, war ein Einfluß der ξ -EN und schließlich ein Übergang in die $p r_i$ -Grenzkurve zu erwarten. Dieser Erwartung entsprechen die in Abb. 1 eingetragenen Punkte, wobei allerdings, wie bereits betont, ein ziemlich großer Unsicherheitsfaktor anzubringen ist.

Die Messungen mit Innenkathode (Ag-Haardrähte) sind offenbar noch weit unsicherer. Die beiden Punkte für die kleineren $p_0 r_i$ -Werte liegen zwar gut auf der extrapolierten Kurve durch die Punkte der übrigen Autoren, die beiden Punkte für die größeren $p_0 r_i$ -Werte dagegen liegen wesentlich unterhalb dieser Kurve. Dies dürfte nach dem bisherigen entweder dadurch zu erklären sein, daß für diese beiden Messungen der DUBOISSche Endzustand noch nicht erreicht war, oder daß hier ein zusätzlicher γ_K -Effekt vorhanden war, oder daß bei den sehr großen E_i -Werten, die an den extrem dünnen Drähten auftraten, bereits die Rauigkeiten der Drahtoberfläche wesentlich waren (was übrigens als besondere experimentelle Schwierigkeit eigens erwähnt wird), oder schließlich einfach durch ungenügende Meßgenauigkeit. Dies letztere wird durch die abgerundeten Zahlen für U_a bei dieser Polarität nahegelegt.

Jedenfalls sind die Ergebnisse von DAUBENSPECK nicht im Widerspruch mit den besprochenen Ergebnissen, sondern sie fügen sich zwanglos in das bisher gewonnene Bild ein. Dabei ist allerdings noch auf folgende Punkte hinzuweisen: Das bei DAUBENSPECK vorhandene extrem große $p_0 L \approx 1900$ [Torr cm] läßt zunächst wegen der starken Absorption sehr große $\ln N$ erwarten. Wie man aus Abb. 3 sieht, wo die DAUBENSPECKschen Messungen als Funktion von $p_0 L$ eingetragen sind, liegt zwischen den DAUBENSPECKschen $\ln N$ -Werten und dem entsprechenden Wert der (etwas extrapolierten) eigenen Messungen eine Differenz von etwa $13,5 - 9,9 = 3,6$; dies entspricht einem Unterschied in der photoelektrischen Empfindlichkeit der Kathoden von $e^{3,6} \approx 37$. Ein solcher Faktor dürfte aber zwischen Messing und Cu ohne weiteres plausibel erscheinen.

Der Einfluß des sichtbaren Lawinenlichtes, der natürlich bei dieser photoelektrisch empfindlichen Kathode zu erwarten gewesen wäre, ist wegen der relativ großen $p r_i$ sicher schon recht klein (vgl. 25.) und liegt offenbar unterhalb der Meßgenauigkeit.

Deutung der $p_0 r_i$ -Grenzkurven.

a) Außenkathode.

16. Wir sind jetzt in der Lage, zunächst die $p r_i$ -Grenzkurve für Außenkathode (Abb. 1) daraufhin zu untersuchen, welche EN-Mechanismen mit ihr verträglich sind, welche nicht:

1. Alle diejenigen EN-Prozesse, die von E_a oder von E_a/p abhängen, scheiden von vornherein aus (β_{KE} -Effekte), denn E_a/p ändert sich für ein und dasselbe $p_0 r_i$ um Faktoren bis zu 10 (für die WERNERSchen Kurven), ohne daß sich dies in der Grenzkurve bemerkbar macht. Jedenfalls bleiben etwaige Einflüsse von E_a/p unterhalb der Meßgenauigkeit. Das heißt also, es werden die nicht von E_a/p abhängenden EN-Prozesse stark überwiegen. Dies folgt ja schon dann, wenn sich überhaupt ein $p r_i$ -Gesetz ergibt, z. B. in der von TOWNSEND aufgestellten Form $E_i r_i(p_0 r_i)$ [8].

2. Aus den steil ansteigenden und von kleinen N ausgehenden Verlauf unserer $\ln N(p_0 r_i)$ -Grenzkurve folgt aber weiterhin, daß auch alle diejenigen EN-Prozesse ausschneiden, die an sich noch mit einem $p r_i$ -Gesetz verträglich wären, aber $N = \text{const.}$ liefern würden (β_{K0} - und γ_{K0} -Effekte). Als einzige EN-Prozesse, die mit unserer $p r_i$ -Grenzkurve verträglich sind — oder jedenfalls zunächst sein können — bleiben übrig: der TOWNSENDSche β -Effekt, d. h. Stoßionisierung der positiven Ionen in irgend einer Form; und der γ_G -Effekt, d. h. Photoeffekt des Lawinenlichtes im Gas. Von diesen beiden EN-Prozessen wissen wir noch nicht ohne weiteres, welchen Verlauf der $\ln N(p_0 r_i)$ -Grenzkurve sie erwarten lassen.

3. Jeder dieser beiden Effekte läßt eine Unabhängigkeit der $p r_i$ -Grenzkurve vom Kathodenmaterial erwarten. Auch dies ist innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Effekten ist also zunächst nicht möglich.

Es ist in diesem Zusammenhang nochmals zu erwähnen, daß der ansteigende Verlauf von $\ln N(p_0 r_i)$ nicht etwa auf Rückdiffusionserscheinungen von aus der Kathode ausgelösten Elektronen beruhen kann, da solche Effekte ja von E_a oder E_a/p abhängen würden.

b) Innenkathode.

17. Bei der Innenkathode ist natürlich vor allem die Materialunabhängigkeit von entscheidender Bedeutung. Diese Unabhängigkeit der $p r_i$ -Kurve vom Kathodenmaterial spricht zunächst zugunsten eines β -Effektes als hauptsächlichster EN-Quelle, wenigstens in dem $p r_i$ -Bereich, innerhalb dessen die $p r_i$ -Kurve bei dieser Polarität bisher verfolgt worden ist. Nach den Überlegungen unter 5. b) wäre ja im Fall eines γ_G -Effektes als EN-Quelle eine merkliche Abhängigkeit vom Kathodenmaterial bei dieser Polarität zu erwarten, da ein erheblicher Bruchteil des γ_G -Lichtes auf die Kathode treffen muß, und dort eine zusätzliche γ_K -EN auslösen wird.

Folgende Feststellungen sind zunächst jedenfalls einwandfrei möglich:

1. γ_K -Effekte — soweit sie nicht von einem etwaigen γ_G -Licht herrühren — spielen sicher auch bei dieser Polarität keine Rolle. Das folgt einerseits aus der ausgesprochenen Unabhängigkeit vom Kathodenmaterial (für den DUBOISSchen Endzustand), andererseits aus den bei dieser Polarität besonders kleinen Elektronenlawinen — und damit Photonenlawinen —, d. h. aus der Tatsache, daß bei dieser Polarität diejenige Art der EN, die für die Grenzkurve maßgebend ist, noch stärker alle anderen EN-Prozesse überwiegt als bei der Außenkathode. (Wir bezeichnen bei dieser Polarität die für die Grenzkurve maßgebende EN

vorsichtigerweise nicht mit ξ -EN, da sie ja zunächst von der bei Außenkathode herrschenden ξ -EN ihrer Natur nach verschieden sein könnte.) Dazu kommt noch, daß der geometrisch bestimmte Faktor, der angibt, welcher Bruchteil des Lawinenlichtes auf die (Innen-) Kathode trifft, bei dieser Polarität wesentlich kleiner sein kann als bei der Außenkathode.

2. Aus der Materialunabhängigkeit der $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurve bei dieser Polarität folgt weiterhin, daß sehr *wahrscheinlich* auch hier trotz der relativ großen E_i/p (vgl. Abb. 2) ein β_{KE} -Effekt — und damit natürlich jeder β_K -Effekt — *keine* wesentliche Rolle spielt. Dies gilt natürlich nur für den DUBOISSCHEN Endzustand der Kathode. Für Zustände unterhalb dieses Endzustandes kann nach 13. ein beträchtlicher Einfluß des Kathodenmaterials vorhanden sein, der dann vielleicht auf einer β_K -EN beruhen könnte.

c) Polaritätseinfluß.

18. Eine der wichtigsten Folgerungen, die überhaupt in dieser Arbeit auftreten, scheint mir folgende zu sein: Aus der Tatsache, daß der Polaritätseinfluß bezüglich $\ln N(p_0 r_i)$ mit zunehmendem $p_0 r_i$ — d. h. mit abnehmendem E_i/p_0 — zunimmt, kann mit *Sicherheit* geschlossen werden, daß der Polaritätseinfluß nicht auf einem β_{KE} -Effekt oder auf einem zusätzlichen β_K -Effekt beruhen kann. Der β_{KE} -Effekt nimmt ja auf jeden Fall mit abnehmendem E_i/p , d. h. mit zunehmendem $p r_i$ ab. Der Polaritätseinfluß könnte also auf keinen Fall mit zunehmendem $p r_i$ zunehmen, falls er auf einen β_{KE} -Effekt im Fall der Innenkathode zurückzuführen wäre, sondern er müßte in diesem Fall unbedingt mit zunehmendem $p r_i$ abnehmen. Dies steht ganz eindeutig im Widerspruch mit der Beobachtung oder besser mit dem aus der Beobachtung gewonnenen $\ln N(p_0 r_i)$ -Verlauf. Daß der Polaritätseinfluß bei weiterer Vergrößerung von $p r_i$ wieder abnimmt, und sich sogar umkehren kann, hat, wie wir unter 14. gesehen haben, ganz andere Ursachen. In dem ganzen E_i/p -Bereich der hier betrachteten Messungen spielt also der β_K -Effekt sicher keine Rolle, d. h. also bis zu $E_i/p \approx 1000$ aus den DUBOISSCHEN Messungen. Die DUBOISSCHEN Messungen erstrecken sich übrigens auf noch kleinere Werte von $p_0 r_i$, d. h. größere Werte von E_i/p . Diese Messungen sind für unsere bisherigen Zwecke nicht verwendbar, da bei ihnen bereits ein Einfluß von r_a festzustellen ist, d. h. das $p r_i$ -Gesetz nicht mehr erfüllt ist. Dagegen ergibt sich aus diesen Messungen mit Sicherheit, daß bis zu etwa $E_i/p_0 \approx 3000$ kein merklicher β_K -Effekt vorhanden sein kann.

Bei der Wichtigkeit dieses Schlusses, besonders auch für das homogene Feld, soll schon hier folgender Einwand widerlegt werden: Der Polaritätseinfluß könnte auf einem $\gamma_{K\mu}$ -Effekt beruhen, der natürlich wegen der großen Kathodennähe der Emissionspunkte im Fall der Innenkathode stärker wirken könnte, als bei Außenkathode mit großen pL . Das $p r_i$ -Gesetz müßte ja nach 5. b) bei Innenkathode auch für diesen Effekt gelten. Gegen eine solche Deutung des Polaritätseinflusses spricht vor allem die ausgesprochene Materialunabhängigkeit der $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurve bei Innenkathode, aber auch folgende Tatsache: Für die kleineren $p_0 r_i$ ($< \text{etwa } 0,4$) spielt, wie wir unter 12. gesehen haben, auch bei der Außenkathode mit größerem L , der $\gamma_{K\mu}$ -Effekt sicher keine Rolle, obwohl

wegen der kleinen p praktisch nicht mehr absorbiert wird, da die ξ -EN wegen der größeren E_i/p stark überwiegt. Wegen der bei Innenkathode kleineren L und N^* kann der $\gamma_{K\mu}$ -Effekt hier also erst recht keine Rolle spielen verglichen mit der ξ -EN. Erst bei größeren $p_0 r_i$, d. h. bei größeren N und N^* könnte man also einen Einfluß einer $\gamma_{K\mu}$ -EN erwarten, die aber, wie wir unter 14. gesehen haben, offenbar nicht einmal für den JODLBAUERSCHEN Punkt bei $p_0 r_i \approx$ auftritt, wegen der kleinen photoelektrischen Empfindlichkeit der Innenkathode.

19. Nachdem wir jetzt wissen, daß ein β_K -Effekt innerhalb des von uns untersuchten $p_0 r_i$ -Bereiches für die EN ausscheidet, gelingt es uns, zwischen den beiden überhaupt noch in Frage kommenden EN-Prozessen, dem β - und dem γ_G -Effekt zu entscheiden und zwar durch folgende Betrachtung: Man kann zunächst leicht einsehen, daß bei einer reinen γ_G -EN der Polaritätseinfluß das dem beobachteten entgegengesetzte Vorzeichen haben müßte. Dies folgt aus rein geometrischen Betrachtungen: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein γ_G -Photon, das an der Stelle r' emittiert wird, an einer Stelle $r' > r$ ionisiert, ist aus geometrischen Gründen immer größer als der umgekehrte Fall. Das heißt aber: Begünstigung der EN für Außenkathode, im Widerspruch mit der Beobachtung, d. h. es kommt nur mehr der β -Effekt als EN-Quelle in Frage.

Voraussetzung bei dieser Schlußweise ist allerdings, daß die zusätzlichen γ_K -EN, die die auf die Kathode fallenden γ_G -Photonen erzeugen, nicht ins Gewicht fällt, was wegen der ausgesprochenen Materialunabhängigkeit der $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurve für Innenkathode (für den DUBOISSCHEN Endzustand) sehr wahrscheinlich ist. Falls also der γ_K -Effekt eines etwaigen γ_G -Lichtes keine Rolle spielt, würde die Schattenwirkung der Innenkathode das der Beobachtung widersprechende Vorzeichen des Polaritätseinflusses sogar unterstützen, d. h. die $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurve für Innenkathode müßte *wesentlich* oberhalb der für Außenkathode verlaufen, wenn ein γ_G -Effekt für die EN ausschlaggebend wäre.

Demnach kommt also mit größter Wahrscheinlichkeit nur noch der β -Effekt — oder ein diesen äquivalenter Effekt — als wesentliche EN-Quelle bei unseren $p r_i$ -Kurven in Frage.

Deutung durch den β -Effekt.

20. Wenn ein β -Effekt für die EN im Bereich des $p r_i$ -Gesetzes ausschlaggebend sein soll, dann müssen sich die $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurven für die beiden Polaritäten aus Zündbedingungen für das Zylinderfeld ableiten lassen, die der TOWNSENDSCHEN Zündbedingung für das homogene Feld (z. B. [5]) analog sind. Diese letztere lautet bekanntlich $\alpha/\beta = e^{(\alpha-\beta)L}$ (L = Schlagweite). Man erhält sie z. B. dadurch, daß man fordert, eine Entladung soll selbständig und stationär werden allein durch α und β -Prozesse. Da hier nicht nur das Zylinderfeld, sondern auch das homogene Feld daraufhin nachgeprüft werden soll, ob die Meßergebnisse mit einem β -Prozeß gedeutet werden können, und da die Ableitung der β -Zündbedingungen für das Zylinderfeld (die übrigens bisher noch nicht quantitativ versucht worden zu sein scheint) analog zu der TOWNSENDSCHEN Zündbedingung für das

homogene Feld ist, soll die Ableitung dieser letzteren
er schnell wiederholt werden:

Zwischen parallelen Plattenelektroden im Abstand
fließe die konstante Stromdichte i , die ausschließ-
lich durch Stoßionisierung der Elektronen (α -Prozesse)
und durch Stoßionisierung der Ionen (β -Prozesse)
erhalten werden soll. Bezeichnen wir mit
 e (e = Elementarladung) die Anzahl der Elektronen
/cm³, mit v deren Geschwindigkeit (in Richtung
von x), entsprechend mit p/e die Zahl der positiven
Ionen/cm³, mit u deren Geschwindigkeit (entgegen x),
so muß sein:

$$nv + pu = -i = \text{const.}$$

zur Abkürzung setzen wir $nv = -y$, $pu = -z$.
Dann muß sein:

$$y + z = i. \quad (4)$$

Weiterhin muß wegen der geforderten Stationarität
der Strömung verlangt werden, daß aus der Schicht
 $\rightarrow dx$ ebenso viele Träger abfließen, als durch
Stoßionisierung darin erzeugt werden. Es muß also
sein:

$$\frac{\partial y}{\partial x} dx = (y\alpha + z\beta) dx = -\frac{\partial z}{\partial x} \cdot dx.$$

Mit (4) erhält man daraus:

$$dy/dx = y(\alpha - \beta) + i\beta. \quad (5)$$

Da die Entladung selbständig sein soll und keine
Elektronen aus der Kathode ausgelöst werden sollen,
muß an der Kathode ($x = 0$) gelten:

$$x = 0, \quad y = 0, \quad z = i.$$

Da aus der Anode keine positiven Ionen ausgelöst
werden sollen, muß an der Anode ($x = L$) gelten:

$$x = L, \quad y = i, \quad z = 0.$$

Durch Integration von (5) mit diesen Grenzbedin-
gungen erhält man dann bekanntlich die TOWNSEND-
sche Zündbedingung

$$\alpha/\beta = e^{(\alpha - \beta)L}. \quad (6)$$

Ist $\alpha(E/p)$ und $\beta(E/p)$ bekannt, so kann aus (6)
die Zündspannung berechnet werden. (Dies geschieht
unter 29.)

Will man nun die entsprechenden Zündbedingun-
gen für das Zylinderfeld ableiten, so gelingt das zu-
nächst nur für besonders einfache Funktionen α und β ,
nämlich (z. B.) für die Fälle, wo man schreiben kann:

$$\alpha/p = A_\alpha e^{-B_\alpha p/E}, \quad (7)$$

$$\beta/p = A_\beta e^{-B_\beta p/E}. \quad (8)$$

Glücklicherweise ist dies offenbar für H_2 — wenig-
stens in gewissen Bereichen von E/p — näherungsweise
möglich. Ohne zunächst auf die zahlenmäßigen Ver-
hältnisse einzugehen, wollen wir also jetzt (7) und (8)
voraussetzen.

Ableitung der β -Zündbedingungen für das
Zylinderfeld.

21. Setzen wir das unverzerrte Zylinderfeld vor-
aus, so wird

$$E(r) = \frac{U_a}{\ln(r_a/r_i)} \cdot \frac{1}{r} = E_i r_i/r.$$

Damit wird aus (7) und (8)

$$\alpha = A_\alpha p e^{-\frac{B_\alpha p r}{E_i r_i}} = a_1 e^{-b_1 r}, \quad (9a)$$

$$\beta = A_\beta p e^{-\frac{B_\beta p r}{E_i r_i}} = a_2 e^{-b_2 r} \quad (9b)$$

mit den Abkürzungen

$$a_1 = A_\alpha p, \quad b_1 = B_\alpha p/E_i r_i \\ a_2 = A_\beta p, \quad b_2 = B_\beta p/E_i r_i.$$

Bezeichnen wir jetzt den Elektronenstrom je
Längeneinheit der Zylinderachse mit y (also nicht
wie vorhin die Elektronenstromdichte) und den Ionen-
strom mit z , so bleibt die Gl. (4) für das Zylinderfeld
unverändert, wenn mit i der Gesamtstrom je Längen-
einheit der Zylinderachse bezeichnet wird (und zwar
für beide Polaritäten der Zylinderanordnung, wenn
man die Vorzeichen der Geschwindigkeiten, der La-
dungen und der Gesamtstromrichtung beachtet):

$$i = y + z.$$

Schreibt man jetzt r an Stelle von x , so erhält man
an Stelle von (5)

$$\left. \begin{aligned} dy/dr &= (\alpha - \beta)y + \beta i \\ \text{oder} \quad dz/dr &= (\alpha - \beta)z - \alpha i \end{aligned} \right\} \quad (10a)$$

für den Fall nach außen laufender Elektronen
(Innenkathode), (wobei die beiden Gleichungen voll-
kommen äquivalent sind) und

$$\left. \begin{aligned} dy/dr &= -(\alpha - \beta)y - \beta i \\ \text{oder} \quad dz/dr &= -(\alpha - \beta)z + \alpha i \end{aligned} \right\} \quad (10b)$$

für den Fall nach innen laufender Elektronen
(Außenkathode).

Setzt man in (10a) (und zwar in der Form mit z)
 α und β nach (9a u. b) ein, so erhält man daraus nach
den Regeln der linearen Differentialgleichungen mit
den Grenzbedingungen $z = i$ für $r = r_i$ und $z = 0$
für $r = r_a$ (Innenkathode):

$$\left. \begin{aligned} &\exp \left[\frac{a_1}{b_1} \exp(-b_1 r_i) - \frac{a_2}{b_2} \exp(-b_2 r_i) \right] \\ &= a_1 \int_{r_i}^{r_a} \exp \left[-b_1 r + \frac{a_1}{b_1} \exp(-b_1 r) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{a_2}{b_2} \exp(-b_2 r) \right] dr. \end{aligned} \right\} \quad (11a)$$

Entsprechend ergibt sich aus der Gleichung mit z
von (10b) mit den Grenzbedingungen $z = 0$ für
 $r = r_i$, $z = i$ für $r = r_a$ (Außenkathode):

$$\left. \begin{aligned} &\exp \left[\frac{a_2}{b_2} \exp(-b_2 r_a) - \frac{a_1}{b_1} \exp(-b_1 r_a) \right] \\ &= a_1 \int_{r_i}^{r_a} \exp \left[-b_1 r - \frac{a_1}{b_1} \exp(-b_1 r) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{a_2}{b_2} \exp(-b_2 r) \right] dr. \end{aligned} \right\} \quad (11b)$$

[Integriert man die Gl. (10a u. b) in der Form mit y ,
so sehen die Ergebnisse etwas anders aus, sie können
aber ohne weiteres in die Form (11a u. b) umgerechnet
werden.]

22. Es handelt sich jetzt darum, die rechten
Seiten von (11a u. b) zu integrieren. Dies gelingt

z. B. dadurch, daß man $\exp\left(\frac{a_2}{b_2} \exp(-b_2 r)\right) = e^\varepsilon$ setzt und nach Potenzen von ε entwickelt. Substituiert man dann $\frac{a_1}{b_1} \exp(-b_1 r) = \zeta$, so kann man gliedweise integrieren und erhält eine Reihe als exakte Lösung. Bei der zahlenmäßigen Auswertung zeigt sich, daß die Glieder mit höheren Potenzen von ε höchstens einige $\frac{0}{100}$ im Ergebnis ausmachen, so daß man praktisch ohne weiteres nach dem Glied mit ε abbrechen kann. Es sei deshalb hier nur diese Näherungslösung angeschrieben, und zwar natürlich für den Fall großer r_a/r_i , d. h. für $r_a \rightarrow \infty$ bei der Integration, ohne daß auf Einzelheiten der elementaren Rechnung eingegangen wird. Es ergibt sich für (11a), wenn

$$b_2/b_1 = B_\beta/B_\alpha = \kappa (>1)$$

gesetzt wird:

$$\frac{a_2}{b_2} \left(\frac{b_1}{a_1}\right)^\kappa \left(\zeta_i e^{\zeta_i} - \int_0^{\zeta_i} \zeta^\kappa e^\zeta d\zeta \right) = 1 \quad (\text{Innenkathode}) \quad (12a)$$

und für (11b)

$$\frac{a_2}{b_2} \left(\frac{b_1}{a_1}\right)^\kappa \int_0^{\zeta_i} \zeta^\kappa e^{-\zeta} d\zeta = e^{-\zeta_i} \quad (\text{Außenkathode}) \quad (12b)$$

Dabei ist es wichtig, zu beachten, daß $\zeta = \ln N_r$, und $\zeta_i = \ln N$ ist, wo N_r aus (1) die Lawinengröße an der Stelle r , N die Lawinengröße nach dem Durchlaufen der ganzen Schlagweite bedeutet, d. h. die Zahl der Lawinenelektronen, die ein von der Kathode ausgehendes Elektron allein durch α -Prozesse auf seinem Weg zur Anode erzeugt.

Das Integral in (12b) wird nach JAHNKE-EMDE als unvollständige Fakultät bezeichnet und mit dem Symbol $(\kappa, \zeta_i)!$ abgekürzt. Es ist mit Hilfe der dort angegebenen Kurven allgemein auswertbar, (wenn auch nicht sehr genau, so doch für unsere Zwecke ausreichend). Dagegen scheint das Integral in (12a) bisher nicht allgemein auswertbar zu sein. Es läßt sich aber für ganzzahlige Werte von κ durch sukzessive partielle Integration ausintegrieren [wie übrigens natürlich auch das Integral in (12b)], wobei sich ein einfacher geschlossener Ausdruck mit ganzen Potenzen von ζ_i ergibt. Verwenden wir jetzt in (12a u. b) die gleichen Abkürzungen wie in (9a u. b), wobei wir als neue Veränderliche $E_i/p = Y_i$ und $r_i p = X_i$ einführen, so ergibt sich aus (12a u. b)

$$X_i Y_i = \left[\frac{A_\beta}{B_\beta} \left(\frac{B_\alpha}{A_\alpha} \right)^\kappa (\quad) \right]^{1/(\kappa-1)} = E_i r_i, \quad (13a)$$

dabei steht in der runden Klammer derselbe Ausdruck wie in der großen Klammer von (12a).

$$X_i Y_i = \left[\frac{A_\beta}{B_\beta} \left(\frac{B_\alpha}{A_\alpha} \right)^\kappa e^{\zeta_i} (\kappa, \zeta_i)! \right]^{1/(\kappa-1)} = E_i r_i. \quad (13b)$$

Man kann also zunächst — wenigstens für (13b) — für jedes $\zeta_i = \ln N$ das Produkt $X_i Y_i$ berechnen. Beachtet man jetzt, daß substitutionsgemäß (14)

$$\zeta_i = \frac{A_\alpha}{B_\alpha} X_i Y_i e^{-B_\alpha/Y_i} = \ln N, \quad (14)$$

so kann damit für jedes Produkt $X_i Y_i$ das zugehörige Y_i und X_i berechnet werden, womit die Aufgabe gelöst ist, $\ln N(X_i) = \ln N(p r_i)$ zu finden. Damit sind also β -Zündbedingungen für das Zylinderfeld gewonnen, die allerdings nur für einen bestimmten α - und β -Verlauf [nach (7) und (8)] gelten.

Zahlenmäßige Auswertung und Vergleich mit den $p r_i$ -Kurven.

23. Sind die Konstanten $A_\alpha, A_\beta, B_\alpha, B_\beta$ in (7) und (8) bekannt, so ist es mittels (13a u. b) und (14) möglich, die Lawinengröße N als Funktion von $p r_i$ zu berechnen. Für A_α und B_α wurden wieder die schon in [1] verwendeten Werte $A_\alpha = 5,0$, $B_\alpha = 13$ angenommen. Für A_β und B_β wurden folgende Werte angenommen, die die von TOWNSEND und JONES [2] gemessenen β/p -Kurve sehr gut wiedergeben: $A_\beta = 1$, $B_\beta = 650$. Der E/p -Bereich bei [20] liegt zwischen 154 und 412 V/cm. Zufälligerweise ist dabei $B_\beta/B_\alpha = \kappa = 5$ eine ganze Zahl, wodurch (13a) leicht auswertbar ist, was sonst nicht der Fall wäre.

In die Abb. 1 sind zunächst die Kurven eingetragen, die sich für diese Werte der Konstanten ergeben. Beim Vergleich mit den aus den Messungen gewonnenen Kurven stellen wir folgendes fest:

1. Der Verlauf der theoretischen Kurven stimmt für jede der beiden Polaritäten mit den aus den Messungen gewonnenen Kurven qualitativ überein. Insbesondere ist das Vorzeichen des Polaritätsinflusses richtig, d. h. die Kurve für die Außenkathode liegt höher als die für die Innenkathode.

2. Quantitativ sind allerdings beträchtliche Abweichungen vorhanden:

a) Außenkathode. Bei $p_0 r_i \approx 2$, d. h. für den höchsten Wert, der aus den Messungen gewonnenen $p r_i$ -Grenzkurve (Abb. 1), ist die Lawinengröße N der theoretischen β -Kurve aus (13b) etwa $e^{1,3} \approx 3,7$ mal größer, bei $p_0 r_i \approx 0,1$ sogar etwa $e^{2,75} \approx 16$ mal größer als der entsprechende Wert der aus den Messungen bestimmten $p r_i$ -Grenzkurve. Der extrapolierte Verlauf der $p r_i$ -Grenzkurve durch die experimentellen Werte schließt sich mit zunehmendem $p r_i$ sehr gut an die theoretische Kurve an. Bei den kleinen $p r_i$ dagegen treten auffallend starke Abweichungen auf, auf die wir sogleich noch zu sprechen kommen werden.

b) Innenkathode. Die theoretische β -Kurve aus (13a) liegt merklich unterhalb der Kurve durch die aus den Messungen gewonnenen Punkte und zwar ist bei $p_0 r_i \approx 0,1$ die Lawinengröße N aus (13a) $e^{-0,2} \approx 0,8$ mal, bei $p_0 r_i \approx 2$ etwa $e^{-0,95} \approx 0,39$ mal so groß wie die Werte aus den BRUCE-DUBOISSCHEN Messungen.

24. Es wäre nun natürlich erwünscht, die Abweichungen zwischen den theoretischen Kurven und den experimentellen Kurven zu diskutieren und quantitativ zu begründen. Das letztere erscheint aber vorläufig aussichtslos, aus folgenden Gründen:

1. Die Genauigkeit der β/p -Kurve nach [20] ist gering, wie das in der Natur der Sache liegt. Die Annäherung durch unsere Gl. (8) mit den konstanten $A_\beta = 1$, $B_\beta = 650$ ist zwar in dem Bereich, in dem die Meßpunkte von [20] liegen, sehr gut, man muß aber bedenken, daß wir bei der Anwendung dieser Gleichung in (13a u. b) sehr weit nach beiden Seiten über den Meßbereich von [20] extrapoliert haben. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß HALE [12] für $E/p > 400$ einen wesentlich steileren Verlauf von β/p findet, als unserer Extrapolation nach Gl. (8) entspricht. Dies würde bedeuten, daß vor allem unsere theoretische β -Kurve nach (13b) für Außenkathode von etwa $p_0 r_i = 0,77$ ab nach links wesentlich steiler abfällt als die mit unseren Konstanten berechnete, so daß die theoretische Kurve

in voraussichtlich wesentlich besser stimmen würde. Auch die Kurve für Innenkathode würde für kleine r_i etwas steiler verlaufen, hier sind aber wesentlich kleinere Änderungen zu erwarten als bei der anderen Polarität, vor allem weil das kritische $p_0 r_i$ für $p_0 = 400$ hier viel kleiner ist ($= 0,33$, vgl. Abb. 2), aber auch wegen der Kleinheit der Einflußzahlen $q_{B\beta}$ dieser Polarität (vgl. 38. u. Abb. 4). Ein steiler Anstieg von β/p für große E/p , wie er also nach [12] zu nehmen ist, würde jedenfalls bewirken, daß Theorie und Experiment wesentlich besser übereinstimmen, als das in Abb. 1 der Fall ist.

2. Der von uns zugrunde gelegte α/p -Verlauf nach (7) mit $A_\alpha = 5,0$ und $B_\alpha = 130$ ist sicher nicht sehr gut [10]. Es wurden nun zwar sowohl die aus den Messungen stammenden $\ln N$, als auch die aus 3a u. b) stammenden mit diesen fehlerhaften Konstanten berechnet, aber in den Messungen selbst decken ja die richtigen Werte von A_α und B_α , während (13a u. b) eben *nur* die fehlerhaften Konstanten decken. Die Fehler von A_α und B_α ändern zwar nicht den qualitativen Verlauf unserer Kurven, sie machen sich aber quantitativ unter Umständen sehr stark bemerkbar (vgl. 38.).

3. Bei den Betrachtungen, die zu den Zündbedingungen (13a u. b) führten, wurden (ebenso wie bei der Berechnung der $\ln N$ -Kurven aus den Messungen) die streng nur für das homogene Feld definierten α und β auf das inhomogene Zylinderfeld angewendet. Nach den Betrachtungen in [11] ist dies zwar für qualitative Schlüsse zulässig, führt aber zu erheblichen Fehlern, besonders für kleine $p r_i$.

4. Zu den Abweichungen, die von der Inhomogenität des Feldes und von den — übrigens auch beim homogenen Feld — nicht einwandfreien Integrationsgrenzen von (1) und (11) herrühren, (und die bei [11] — allerdings nur in sehr problematischer Weise — erfaßt werden), kommen noch Abweichungen, die von nicht-diffusionaler Bewegung — vor allem der Elektronen in der Nähe der Innenanode — herrühren. Dieser letztere Punkt dürfte bei kleinen $p_0 r_i$ im Fall der Außenkathode wesentlich sein, und den dort besonders steilen Verlauf der $p r_i$ -Grenzkurve erklären.

5. In diesem Zusammenhang soll folgendes nicht erwähnt bleiben: Aus den Betrachtungen von [11] geht hervor, daß Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Kurven für die beiden Polaritäten im entgegengesetzten Sinn verlaufen müssen, was also für die in Abb. 1 eingetragenen Kurven zutrifft und für die Richtigkeit unserer Ansätze spricht.

Eingehendere Fehlerbetrachtungen können erst später 38. gemacht werden, wenn die entsprechenden Verhältnisse beim homogenen Feld behandelt sind. Jedenfalls können wir hier vorläufig feststellen: Es ist von vornherein nicht zu erwarten, daß die theoretischen β -EN-Kurven (13a u. b) quantitativ übereinstimmen mit den aus den Messungen bestimmten $p r_i$ -Kurven. Wir dürfen deshalb damit zufrieden sein, daß wenigstens der qualitative Verlauf der beiden Kurvenpaare übereinstimmt, und vor allem, daß das Vorzeichen des Polaritätseinflusses richtig ist. Diese beiden Tatsachen sprechen also sehr stark für den β -Effekt als wesentliche EN-Quelle¹.

¹ Den von WERNER [9] angestellten EN-Betrachtungen mit einem γ_K -Effekt als wesentlicher EN-Quelle dürfte demnach übrigens eine physikalische Bedeutung nicht zukommen.

Das sichtbare Koronalicht.

25. Bevor wir uns den Verhältnissen beim homogenen Feld zuwenden, ist noch auf folgende Beobachtung hinzuweisen, die zunächst gegen eine β -NE sprechen könnte: Bei der Koronaentladung wird immer auch sichtbares Licht erzeugt. Insbesondere ist die Innenanode von einer schwachleuchtenden Schicht gleichmäßig umgeben, während man im Fall der Innenkathode meist einzelne Lichtpünktchen beobachtet, die in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen längs des Drahtes verteilt sind. Nach diesen Leuchterscheinungen ist ja die Koronaentladung benannt. Dieses Koronaleuchten wird nun mit zunehmendem Druck — bei konstant gehaltenem Koronastrom — immer schwächer und schwächer, und ist bei hohen Drucken oft kaum mehr zu sehen, während es bei kleinen Drucken, besonders im Gebiet des $p r_i$ -Gesetzes relativ stark ist. Für diesen sichtbaren Anteil des Lawinenlichtes ist offenbar die Photonenlawine N^* nicht angenähert proportional der Elektronenlawine N , denn sonst dürfte bei gleichem Koronastrom die Leuchterscheinung auf keinen Fall mit zunehmendem Druck praktisch verschwinden. Dieser sichtbare Teil des Lawinenlichtes hängt also jedenfalls stark von E_i/p ab, welche letztere Größe ja mit zunehmendem Druck erst rasch, dann langsamer abnimmt (Abb. 2). Es ist nun sicher nicht so, daß etwa dieses mit E_i/p zunehmende Licht — das offenbar nicht im Gas absorbiert wird — die EN im Gebiet des $p r_i$ -Gesetzes besorgt. Für dieses sichtbare Licht wäre ja ein sehr starker Einfluß der photoelektrischen Empfindlichkeit der Kathode zu erwarten, jedenfalls ein mindestens ebenso starker, wie er sich für die Bereiche ergibt, wo die photoelektrische EN durch UV außer Zweifel steht, und wie er in [1] beobachtet wurde, wie er aber im Bereich des $p r_i$ -Gesetzes gerade nicht auftritt. Für die sehr verschiedenen photoelektrischen Empfindlichkeiten, die bei den WERNERSchen, den BRUCESchen und den eigenen Messungen geherrscht haben, wäre mit diesem Effekt als wesentlicher EN-Quelle die einheitliche $p r_i$ -Grenzkurve der Abb. 1 nicht zu verstehen. Für die EN ist der sichtbare Teil des Lawinenlichtes also sicher ohne wesentliche Bedeutung, abgesehen vielleicht von dem schwachen Einfluß in dem Sinn, wie unter 9. die Abweichung zwischen der $p r_i$ -Grenzkurve und dem unteren Teil der Kurve für $r_a/r_i = 96,6$ der eigenen Messungen erklärt wird.

Es liegt aber nahe, dieses sichtbare Licht der Koronaentladung in Zusammenhang zu bringen mit dem β -Effekt, in dem Sinne, daß man annimmt, es wird nicht durch die Elektronenstöße angeregt, sondern im wesentlichen durch die Stöße der positiven Ionen (Umladungsleuchten!). In diesem Fall wird das Schwächerwerden des Koronaleuchtens mit zunehmendem Druck ohne weiteres verständlich, denn in allen bisher untersuchten Fällen verschwindet der Einfluß der $p r_i$ -EN, d. h. also der β -EN mit zunehmendem Druck, da Ionisierungen durch Ionenstoß, und damit auch Lichtanregungen durch Ionenstoß, mit zunehmendem Druck immer seltener werden.

26. Diese Deutung des sichtbaren Koronalichtes wird stark gestützt durch folgende Betrachtung, bei der wir etwas vorgreifen, und die Verhältnisse beim homogenen Feld heranziehen müssen. Es wäre für

unsere Deutung des sichtbaren Lawinenlichtes als „Ionenlicht“ sehr günstig, wenn wir die Zahl der insgesamt in einer Lawine vorkommenden β -Prozesse P_β kennen würden. Dieses P_β ist nun zwar prinzipiell durch ähnliche Integrationen, wie sie unter 22. durchgeführt worden sind, berechenbar, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht geschehen soll. Wir werden statt dessen das P_β für das homogene Feld berechnen, was überhaupt keine Schwierigkeiten macht (vgl. Anhang). Da nun die Verhältnisse beim homogenen Feld in vieler Beziehung ganz analog sind zu denen beim Zylinderfeld, wird es für eine qualitative Betrachtung ausreichen, wenn wir den Verlauf dieses $P_\beta(p_0 L)$ beim homogenen Feld in Analogie setzen zu $P_\beta(p_0 r_i)$ beim Zylinderfeld. Wir interessieren uns besonders für die Größe P_β/N , d. h. für die Anzahl der β -Prozesse je Lawinenelektron. Der Verlauf dieser Größe als Funktion von $p_0 r_i$ würde uns einen Anhaltspunkt dafür geben, ob unsere Deutung des Lawinenlichtes als mit den β -Prozessen in Zusammenhang stehend überhaupt richtig sein kann. Wenn nämlich die Intensität des sichtbaren Koronalichtes bei konstantem Koronastrom, d. h. bei konstant gehaltener Zahl der Lawinenelektronen, die je Sekunde an der Anode ankommen, mit zunehmendem $p_0 r_i$ abnimmt, so muß P_β/N ungefähr proportional abnehmen. Es zeigt sich nun, daß — jedenfalls beim homogenen Feld — P_β/N mit zunehmendem $p_0 L$ erst langsam, dann rasch und rascher abnimmt (Abb. 2), und zwar schon bei reiner β -EN, also erst recht bei einer zusätzlichen EN irgend welcher Art, wo dann ja noch kleinere E/p auftreten, als bei reiner β -EN. Wie man aus Abb. 2 entnimmt, fällt P_β/N von etwa 0,28 bei $p_0 L \approx 0,4$ auf etwa 0,1 bei $p_0 L \approx 1,0$ und auf 0,01 bei $p_0 L \approx 4,3$. Bei $p_0 L = 40$ ist es bereits auf etwa $4 \cdot 10^{-5}$ gesunken. Es besteht kein Anlaß, an der Analogie zwischen homogenem Feld und Zylinderfeld in dieser Beziehung zu zweifeln, so daß wir in diesem Verlauf von P_β/N einerseits eine starke Stütze für unsere Deutung des sichtbaren Lawinenlichtes erblicken können, andererseits aber auch eine Stütze für die unter 9. behandelte Deutung der geringen Abweichungen zwischen der $p r_i$ -Grenzkurve und der Kurve für $r_a/r_i = 96,6$ der eigenen Messungen, die wir ja auf eine kleine zusätzliche EN durch das sichtbare Licht bei der photoelektrisch relativ empfindlichen Cu-Kathode zurückgeführt haben. Es wurde dort bemerkt, daß der Unterschied zwischen den beiden Kurven innerhalb des Bereiches des $p r_i$ -Gesetzes mit zunehmendem $p r_i$ deutlich abnimmt. Dies ist also wegen des Verlaufes von P_β/N mit $p_0 r_i$ durchaus zu erwarten.

Man könnte nun zwar dagegen folgendes einwenden: Im Gebiet kleiner $p r_i$ spielt, wie wir gesehen haben, die Absorption der photoelektrisch besonders wirksamen Komponenten des Lawinenlichtes noch keine Rolle, da wegen der kleinen Drücke die die Absorption bestimmende Größe $\mu p L$ sehr klein ist. Hier kommen also, wie bereits unter 12. betont, diese photoelektrisch besonders wirksamen Komponenten des Lawinenlichtes voll zur Geltung, und sie sollen trotz ihrer großen photoelektrischen Ausbeute $\gamma_{K\mu}$ nichts ausmachen gegenüber dem sichtbaren Licht mit seiner sehr viel geringeren photoelektrischen Ausbeute γ_{Ks} . Dieser Widerspruch dürfte aber nur scheinbar sein, aus folgendem Grunde:

Die Photonenlawinen N_μ^* des photoelektrisch besonders wirksamen Lichtes sind angenähert proportional der Lawinengröße N , da sie von den Elektronenstößen herrühren. Sie sind also bei den sehr kleinen $N \approx 100-1000$ sehr klein, verglichen mit denen für die großen $N \approx 10^4$ bis 10^6 bei größeren $p r_i$. Diese kurzwelligen Photonenlawinen werden also — wie die Ergebnisse beweisen — erst bei diesen großen N wirksam, im Gegensatz zum sichtbaren Licht, dessen Photonenlawinen N_s^* ($p r_i$) gerade umgekehrt verlaufen, indem sie mit zunehmendem p_0 , d. h. mit abnehmendem P_β/N sehr rasch abnehmen. Außerdem ist zu erwarten, daß die Photonenlawinen N_μ^* der kurzwelligen $\gamma_{K\mu}$ -Komponenten sehr viel kleiner sein werden als die Photonenlawinen N_s^* des sichtbaren Lichtes. Die trotz des kleinen γ_{Ks} große photoelektrische Wirksamkeit $N_s^* \gamma_{Ks}$ des sichtbaren Lichtes bei kleinen $p_0 r_i$ verglichen mit $N_\mu^* \gamma_{K\mu}$ in diesem $p_0 r_i$ -Bereich rührt also von den wahrscheinlich sehr viel größeren Photonenzahlen N_s^* des sichtbaren Lichtes in diesem Bereich. Es wird sich dabei voraussichtlich um kontinuierliches Umladungsleuchten handeln, wobei man sich vorzustellen hat, daß sehr viele Umladungsprozesse je β -Ionisierung passieren werden (d. h. $N_s^*/P_\beta \gg 1$, während $N_\mu^*/N \approx 1$).

Es sei in diesem Zusammenhang nochmals auf die eindrucksvollen Versuche von GÜNTHERSCHULZE und KELLER [29] hingewiesen, die zwar unter wesentlich verschiedenen Bedingungen, nämlich im Kathodenfall der Glimmentladung (vgl. 41.) gemacht sind, doch aber trotzdem in diesem Zusammenhang von großem Interesse sind. Dort ergibt sich jedenfalls, daß die Umladungsvorgänge der positiven Ionen unter Umständen mit einer sehr intensiven Leuchterscheinung verbunden sind, die intensitätsmäßig durchaus vergleichbar sein kann mit dem übrigen Licht einer Glimmentladung.

27. Betrachtet man das Koronalicht in H_2 mit dem Handspektroskop, so sind Linien — oder auch nur eine Struktur — irgendwelcher Art nicht zu erkennen, sondern man sieht ein gleichmäßiges Kontinuum von blau bis rot, dessen Intensität nach rot hin eher zu zunehmen scheint. Es muß meines Erachtens dahingestellt bleiben, ob es sich dabei um das sog. Molekülkontinuum handelt. FINKELNBURG [14] stellt die Deutungsversuche für dieses Kontinuum zusammen, wobei auch das Umladungsleuchten der positiven Ionen als mögliche Ursache zur Sprache kommt, wenigstens für einen Anteil an diesem Kontinuum, der aber vielleicht mit dem eigentlichen „Molekülkontinuum“ nichts zu tun hat.

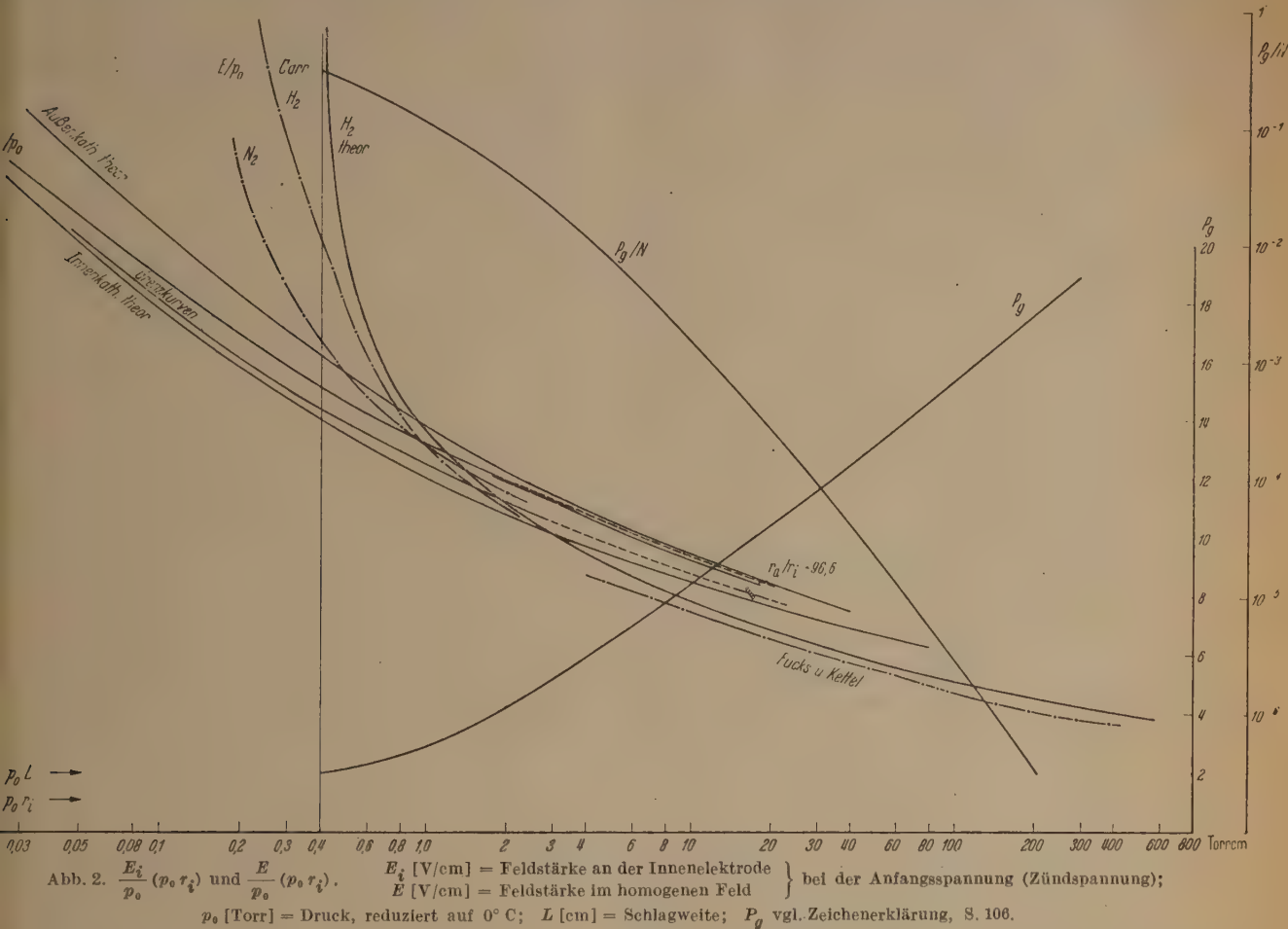
Jedenfalls scheint es schwierig, das sichtbare Koronalicht allein durch Elektronenstoß zu deuten. Mit zunehmendem Druck nimmt ja die Zahl der nichtionisierenden Stöße je ionisierenden Stoß der Elektronen auf keinen Fall ab. Es wäre damit eher eine Zunahme des sichtbaren Koronalichtes mit dem Druck zu erwarten, wenn es mit Elektronenstoß zusammenhängen würde. Da die Zahl der — wenn auch nicht unmittelbar — ionisierenden Stöße der positiven Ionen je ionisierenden Stoß der Elektronen aber mit zunehmendem Druck rasch abnimmt, liegt die Vermutung nahe, daß das sichtbare Koronalicht eben mit den Stößen der positiven Ionen zusammenhängt. Untersuchungen des Koronalichtes, speziell bei H_2 (und bei N_2 , wo diese Abnahme des sichtbaren

lichtes mit dem Druck noch stärker zu sein scheint) und nach diesen kurzen Andeutungen sehr erwünscht und sollen so bald wie möglich geschehen.

B. Homogenes Feld.

28. Wenn man die Zündverhältnisse beim homogenen Feld bezüglich der EN-Fragen prüft, so müssen sich die bisher aus dem Zylinderfeld gewonnenen Erkenntnisse bestätigen, wenn sie richtig sind, jeden-

für H_2 , sowie die meisten anderen unedlen Gase. Im Gebiet des „Weitdurchschlages“, d. h. im $p_0 L$ -Bereich oberhalb der Minimumspannung, stehen neuere Untersuchungen zur Verfügung, deren hier diskutierte Ergebnisse klar erkennen lassen, daß in diesem Gebiet, wenigstens für hinreichend große pL , ein β -Effekt praktisch nicht mehr beteiligt sein kann, sondern daß hier allem Anschein nach praktisch nur mehr γ_K -Effekte für die EN maßgebend sein können.



falls dürfen keine Widersprüche auftreten. Wie wir sehen werden, bekräftigen die Beobachtungen und die Theorie der Zündung im homogenen Feld unsere bisher gewonnenen Erkenntnisse ganz wesentlich.

Die Versuchsergebnisse für H_2 im homogenen Feld unter hinreichend sauberen Verhältnissen sind nicht allzu zahlreich. Soweit sie den „Nahdurchschlag“ betreffen, d. h. den $p_0 L$ -Bereich in der Gegend der Minimumspannung und unterhalb dieser, sind sie fast alle älteren Datums; man hat sich merkwürdigerweise offenbar in letzter Zeit nicht mehr für dieses Gebiet interessiert. Es mag sein, daß man die hier herrschenden EN-Verhältnisse als hinreichend geklärt betrachtet hat, trotz der einander kraß widersprechenden Auffassungen, von denen die älteren im wesentlichen auf dem ursprünglichen TOWNSENDSchen β -Prozeß beruhen, während in letzter Zeit besonders der β_{KE} -Effekt und auch der γ_K -Effekt als maßgebend für dieses Gebiet betrachtet wurden. Wie wir sehen werden, lassen sich die Versuchsergebnisse aller Voraussicht nach nicht ohne wesentliche Beteiligung eines β -Effektes deuten, jedenfalls nicht

Die Ergebnisse folgender Arbeiten wurden hier verwendet:

1. W. R. CARR [15], (auch bei [5], Nahdurchschlag, besonders pL -Bereich unterhalb der Minimumspannung, Elektrodenmaterial: Messing, Zn, Al, Fe, unbestrahlt, 1903).

2. J. S. TOWNSEND und F. L. HURST [17] (auch bei [5], $p_0 L = 0,8$ bis 10 [Torr cm], Zn-Kathode, bestrahlt, 1904).

3. E. MEYER (B. FREY) [16] ($p_0 L$ -Bereich in der Nähe der Minimumspannung, Elektrodenmaterial nicht angegeben, H_2 zum Teil durch Pd, 1928).

4. R. SCHÖFER [7] (Weitdurchschlag von $p_0 L \approx 5,5 \rightarrow 180$ [Torr cm], Ni-Elektroden 1938).

5. F. EHRENKRANZ [22] (pL -Bereich etwa von der Minimumspannung bis etwa 300 [Torr cm], Pt-Elektroden, durch Kathodenzerstäubung gereinigt, H_2 zum Teil durch Pd gefiltert, 1939).

6. W. FUCKS und F. KETTEL [10] (Weitdurchschlag von $p_0 L \approx 4,5$ bis 370 [Torr cm], Pt-Elektroden, ausgeheizt, abgezogene Gefäße, 1940).

(Bei 4. bis 6. moderne Vakuumtechnik.)

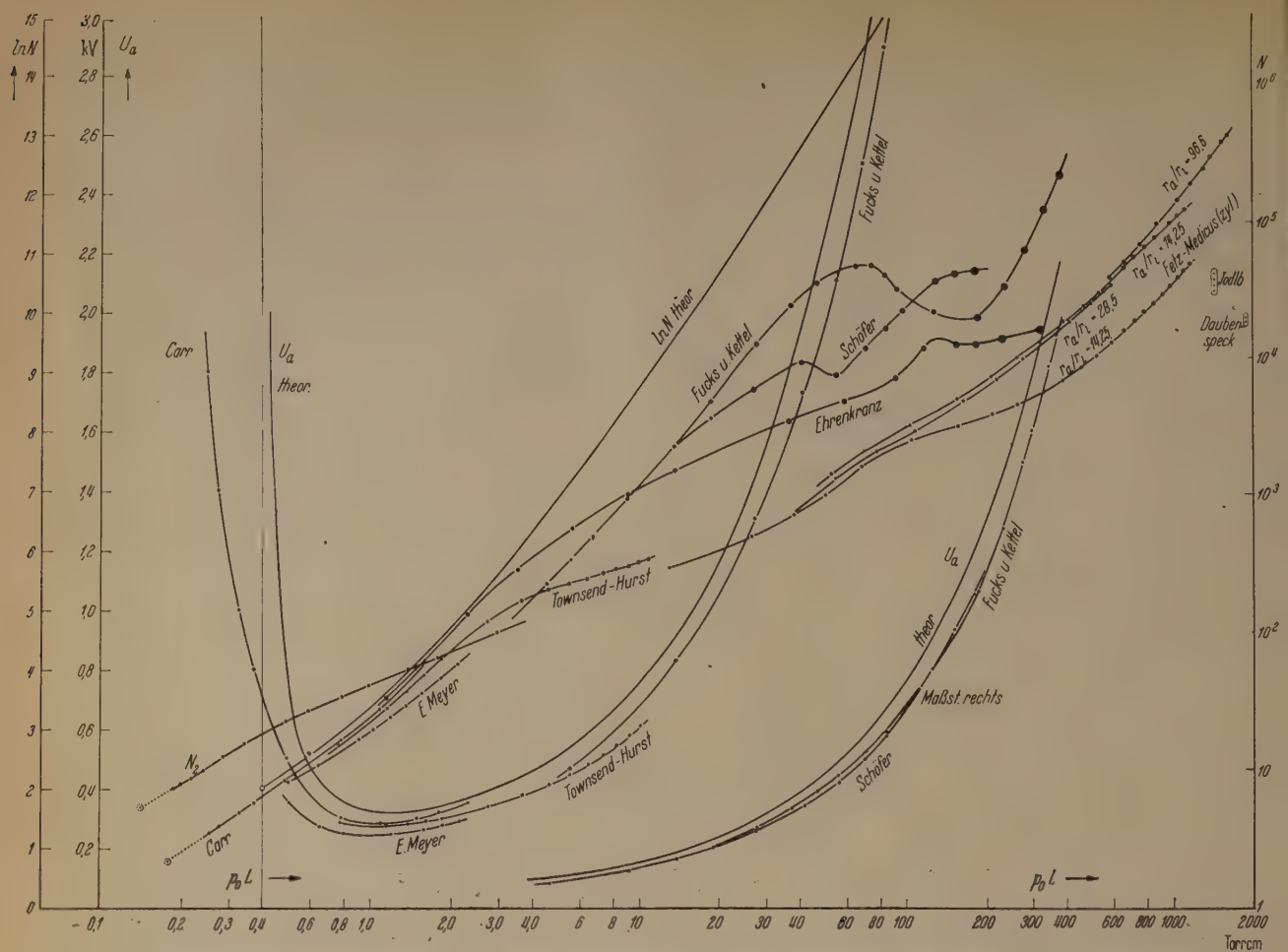


Abb. 3. Anfangsspannung (Zündspannung) $U_a(p_0 L)$ und Lawinengröße $N(p_0 L)$ bei U_a für das homogene Feld. p_0 [Torr] = Druck, reduziert auf 0° C. L [cm] = Schlagweite.

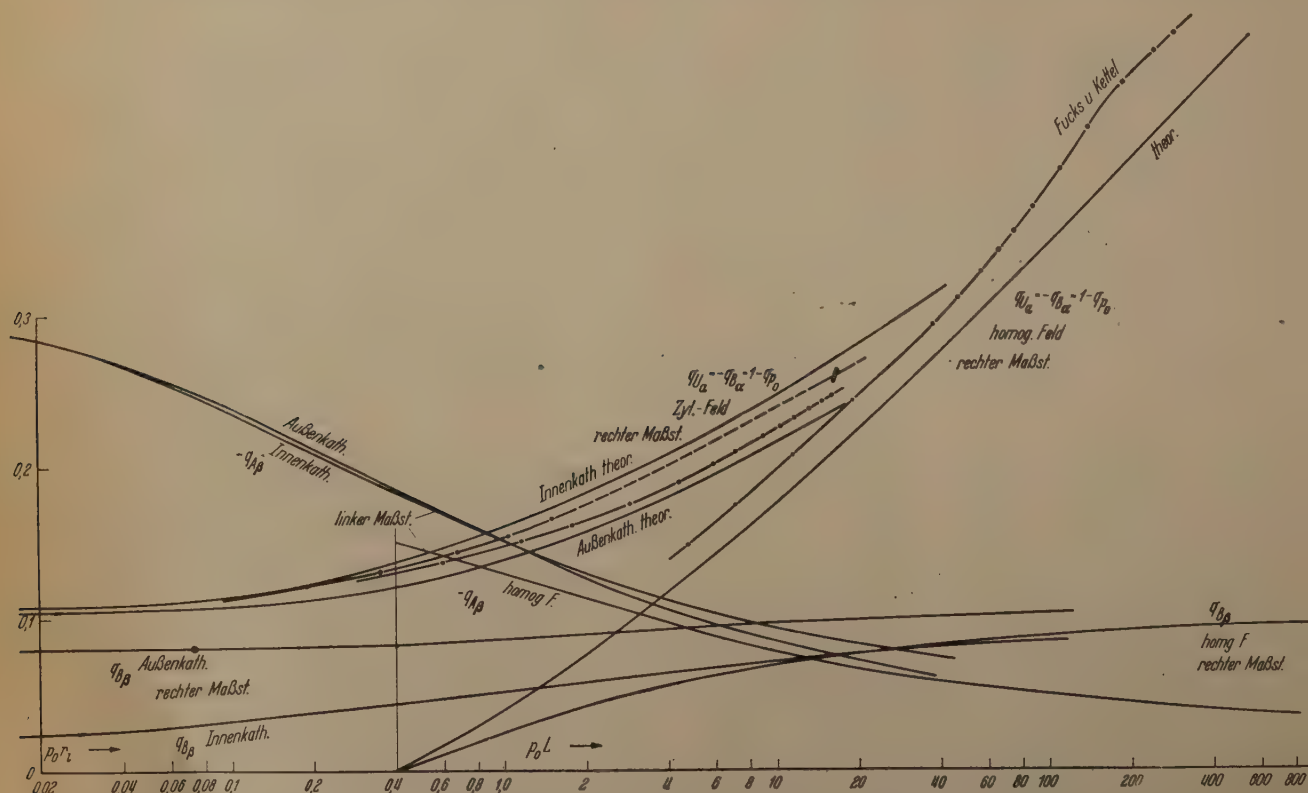


Abb. 4. Einflüßzahlen $q_x = \frac{\partial(\ln N)}{\partial x} \cdot \frac{x}{\ln N}$ bzw. $\frac{d(\ln N)}{dx} \cdot \frac{x}{\ln N}$ der Größe x auf $\ln N$ = Verhältnis der prozentualen Änderungen von $\ln N$ und x .

Diese Messungen wurden nun in der bisher üblichen Weise ausgewertet, d. h. es wurde $\ln N(p_0 L) = (p_0 L)$ und $\frac{E}{p_0}(p_0 L) = \frac{U_a}{p_0 L}(p_0 L)$ in Abb. 3 und 2 eingetragen, wobei sich bekanntlich

$$\ln N = \alpha L = A_\alpha p_0 \exp(-B_\alpha p_0 L/U_a) L \quad (16)$$

s (1) durch Integration für das homogene Feld gibt. Bevor wir die Ergebnisse dieser Auswertung theoretisch betrachten, ist es zweckmäßig, die zugehörigen theoretischen Kurven abzuleiten, die sich aus der TOWNSENDSchen Zündbedingung (4) ergeben, und die ebenfalls in Abb. 3 und 2 eingetragen sind. Es ist seitdem TOWNSEND seine Zündbedingung (4) festgestellt hat, bekannt, daß diese die Verhältnisse der Gegend der Minimumspannung jedenfalls qualitativ richtig wiedergibt, es erscheint aber angebracht, in diesem Zusammenhang die quantitativen Verhältnisse mit den von uns bisher verwendeten konstanten A_α und B_α , A_β und B_β in (7) und (8) näher eingehend zu erörtern.

29. Zunächst die Ableitungen der theoretischen N und E/p_0 -Kurven: Aus der TOWNSENDSchen Zündbedingung (4) folgt unmittelbar

$$x = \frac{\ln(A_\alpha/A_\beta) + (B_\beta - B_\alpha)y}{A_\alpha e^{-B_\alpha y} - A_\beta e^{-B_\beta y}} \quad (17)$$

mit den Abkürzungen

$$x = p_0 L, \quad y = p_0/E = p_0 L/U_a.$$

daraus mittels (16) und der analogen Gleichung für (18)

$$\ln P = \beta L = A_\beta \exp(-B_\beta y) x, \quad (18)$$

$$\ln N - \ln P = \ln(A_\alpha/A_\beta) + (B_\beta - B_\alpha)y, \quad (17a)$$

von P die Gesamtzahl der Ionen bedeutet, die *ein* von der Anode ausgehendes Ion *allein* durch β -Prozesse erzeugt, das Ausgangsion mitgezählt.

$x(y)$ (17) ist also identisch mit $p_0 L(E/p_0)$ und in Abb. 2 dargestellt. Aus (17) ist dann ohne weiteres mittels (7) $\ln N = \alpha L$ zu berechnen. Diese Funktion ist in Abb. 3 aufgetragen. Zu bemerken ist hier noch, daß (17) eine Asymptote bei $x > 0$ besitzt, nämlich bei

$$x_\infty = \ln(A_\alpha/A_\beta)/(A_\alpha - A_\beta) (> 0). \quad (19)$$

Das heißt bei dem Wert x_∞ aus (19) geht E/p_0 und damit $U_a \rightarrow \infty$. Diese Asymptote liegt also nicht bei $p_0 L = 0$, wie man zunächst erwarten könnte, sondern bei einem $p_0 L > 0$. Diese Tatsache ist unter Umständen deshalb von Bedeutung, weil es mit Hilfe von (19), wo nur mehr A_α und A_β vorkommen, nicht mehr B_α und B_β , vielleicht gelingen könnte bei bekanntem A_α das A_β zu bestimmen, d. h. den Grenzwert des schwach veränderlichen A_β für $E/p \rightarrow \infty$ (vgl. dazu 31.). Alle in Abb. 2 und 3 eingezeichneten Kurven wurden, wie bereits betont, berechnet mit den bisher verwendeten Werten $A_\alpha = 5,0$, $B_\alpha = 130$, $A_\beta = 1,0$, $B_\beta = 650$. Eine eingehende Kritik zu diesen Konstanten wird unter 38. erfolgen. Zunächst ein Vergleich zwischen den aus den Messungen gewonnenen Ergebnissen unter sich und mit der Theorie.

a) Nahdurchschlag.

30. Betrachten wir zunächst das Gebiet in der Gegend der Minimumspannung, Abb. 3, so können wir etwa folgendes feststellen:

1. Die Kurven der verschiedenen Autoren unterscheiden sich quantitativ merklich. Sie haben aber qualitativ alle den gleichen Charakter, der auch mit der theoretischen Kurve übereinstimmt. Leider ist es durchaus unmöglich, genau anzugeben, welche Einflüsse diese Abweichungen der gemessenen Kurven untereinander verursacht haben. Wir wissen heute aber mit Sicherheit, daß dafür eine ganze Reihe sehr verschiedenartiger Einflüsse in Frage kommt. Abgesehen von der Reinheit des Gases (besonders Hg-Dampf, vgl. 37.) ist sicher das Kathodenmaterial von einem gewissen Einfluß, was z. B. eindeutig aus den bereits früher erwähnten Messungen von EHRENKRANZ [22] hervorgeht, die beobachtet hat, daß die Minimumspannung ihrer Pt-Elektroden durch Kathodenzerstäubung von etwa 200 V auf 275 V asymptotisch angestiegen ist. Dies ist also ganz analog zu den DUBOISSchen Feststellungen für Innenkathode im Zylinderfeld. Diese Beobachtung steht zwar im Widerspruch zu Angaben älterer Autoren (gl. z. B. [5]), die Unabhängigkeit der Minimumspannung vom Elektrodenmaterial finden. Es kann aber heute nicht mehr daran gezweifelt werden, daß das Kathodenmaterial — oder besser der Oberflächenzustand des Kathodenmaterials — wesentlich ist für die Zündspannung. In Analogie zu den DUBOISSchen Beobachtungen wird es aber auch hier so sein, daß die meisten Kathodenmaterialien — falls sie nicht photoelektrisch oder auch β_K -mäßig besonders ergiebig sind — durch Kathodenzerstäubung praktisch ein und demselben Endzustand, eben dem von DUBOIS gefundenen, zustreben, bei dem also die Minimumspannung und deren unmittelbare Umgebung am größten ist und praktisch unabhängig ist vom Kathodenmaterial. Wie gesagt, kann dies natürlich nur für Materialien gelten, die sich nicht durch besondere photoelektrische Empfindlichkeit oder durch besonders große Elektronenemission bei Beschuß mit positiven Ionen auszeichnen. Für solche „normale“ Materialien, wie etwa Fe, Ni, Pt, ist also im Endzustand in der Nähe der Minimumspannung durchaus praktisch eine Materialunabhängigkeit zu erwarten. Inwieweit ein solcher Endzustand der Kathoden bei den einzelnen Autoren vorhanden war, läßt sich allerdings nicht feststellen. Bei EHRENKRANZ war er aber jedenfalls erreicht. Dasselbe könnte nach den ähnlichen Ergebnissen für die Messungen von TOWNSEND und HURST [17] und von CARR [15] der Fall gewesen sein. Nachdem aber bei diesen älteren Messungen neben Verunreinigungen des Gases auch noch andere Faktoren mitgespielt haben können, so z. B. bei CARR, der ohne künstliche Bestrahlung der Kathode gearbeitet hat, eine scheinbar zu große Zündspannung wegen der Seltenheit der Elektronenemission aus der Kathode und der dadurch eintretenden Zündverzögerung, hat es keinen großen Zweck, eingehendere Betrachtungen über diese Abweichungen anzustellen. Eine sehr wichtige Feststellung dürfte aber mit Sicherheit möglich sein, nämlich die, daß ein β_K -Prozeß unter keinen Umständen überwogen haben kann. Dieser Schluß gründet sich auf die unter 18. im Fall der Innenkathode des Zylinderfeldes gemachte Feststellung, daß bis zu $E_i/p \approx 3000$ V/cm Torr sicher kein wesentlicher β_K -Effekt vorhanden war. In der Nähe der Minimumspannung treten nun beim homogenen Feld nach Abb. 2 nur E/p auf, die wesentlich

kleiner sind als 3000. Es können also auch hier unter normalen Verhältnissen, d. h. bei nicht besonders β_K -empfindlichen Kathoden und im Fall des DUBOISSchen Endzustandes, keine β_K -Prozesse wesentlich sein. Erst bei den relativ hohen E/p bei den kleinsten Schlagweiten von CARR (bis 7500, Abb. 3) kann vielleicht ein β_K -Effekt schwach mitgespielt haben. Diese Feststellung scheint mir besonders wichtig, da der β_K -Effekt im Gebiet der Minimumspannung auch in neuerer Zeit immer wieder zur Deutung der Zündverhältnisse herangezogen wird, was also unter „normalen“ Verhältnissen ausgeschlossen werden muß.

2. Eine zweite wesentliche Feststellung ist folgende: Die Lawinengrößen in der Gegend der Minimumspannung liegen in der Größenordnung $e^{3,5}$ bis $e^4 \approx 33$ bis 55. Sie sind also auffallend klein, verglichen etwa mit den Verhältnissen beim Zylinderfeld, wo so kleine Lawinen nur bei den kleinsten $p_0 L$ auftreten. Daraus geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß hier eine photoelektrische EN durch kurzwelliges „Elektronenlicht“ eine mindestens ebenso geringe Rolle spielen wird, wie im Gebiet des $p \gamma_i$ -Gesetzes im Zylinderfeld. Dasselbe gilt natürlich im Gebiet links von der Minimumspannung a fortiori. Dagegen kann in diesem Gebiet das unter 25. beschriebene langwellige „Ionenlicht“ bei hinreichend lichtempfindlicher Kathode von ähnlicher Bedeutung als zusätzliche EN-Quelle sein, wie das vermutlich im Zylinderfeld (bei den Cu-Kathoden) der Fall ist. Das Ionenlicht muß ja gemäß der in Abb. 3 eingetragenen P_0/N -Kurve nach den Ausführungen von 25. und 26. mit abnehmender Schlagweite monoton zunehmen.

3. Aus dem praktischen linearen Anstieg von $\ln N$ ($\ln p_0 L$), d. h. (in diesem Falle) von $N(p_0 L)$, Abb. 3, im Gebiet der Minimumspannung und links davon, folgt auch beim homogenen Feld, ganz analog zum Zylinderfeld, daß alle diejenigen Effekte, die ein $N = \text{const.}$ erwarten lassen, für die EN ausscheiden, also der β_{K0} -Effekt und der bereits oben unter 2. ausgeschiedene γ_{K0} -Effekt (soweit der letztere auf Elektronenlicht mit $N^* \sim N$ beruht). Die auffallend kleinen N für die kleinsten pL (CARR) machen hier diesen Schluß noch zwingender als im Zylinderfeld. Damit bleiben wiederum, wie im Zylinderfeld, nur mehr zwei Effekte als wesentliche EN-Möglichkeiten übrig, nämlich der β -Effekt und unter Umständen ein γ_G -Effekt. Man könnte nun aus dem linearen Anstieg von $N(p_0 L)$ einige Schlüsse ziehen, die auch hier gegen einen γ_G -Effekt sprechen. Diese Betrachtungen hängen aber solange etwas in der Luft, als der theoretisch zu erwartende $N(p_0 L)$ -Verlauf für diese Art der EN nicht bekannt ist, oder wenigstens solange die mittlere freie Weglänge etwaiger γ_G -Photonen, sowie deren Elektronenausbeute im Gas und an der Kathode, d. h. γ_G und γ_K nicht bekannt sind. Wir wollen daher auf derartige Betrachtungen verzichten, nachdem wir den γ_G -Effekt bereits durch die Betrachtungen über den Polaritätseinfluß im Zylinderfeld (19.) praktisch ausgeschlossen haben, sondern dafür lieber diejenigen Gesichtspunkte hervorheben, die bei einem Vergleich mit den theoretischen β -Kurven auch im Fall des homogenen Feldes zugunsten einer β -EN sprechen. In diesem Sinn sind neben der bereits betonten qualitativen Übereinstimmung mit den theoretischen β -Kurven noch folgende Punkte hervorzuheben:

a) Die theoretischen Kurven mit den hier verwendeten Konstanten in den α - und β -Funktionen verlaufen alle oberhalb der Kurven durch die aus den Messungen gewonnenen Punkte. Dies wird durch die in [11] durchgeführten Betrachtungen verständlich gemacht, falls die von uns verwendeten Konstanten A und B in (7) und (8) überhaupt einigermaßen richtig sind, und rührt sehr wahrscheinlich daher, daß die übliche Integration in der Gl. (1) für das homogene Feld die Integrationsgrenzen nicht ganz in Ordnung sind (vgl. dazu auch 36.).

b) Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment nehmen mit abnehmenden $p_0 L$ zu [besonders für $U_a(p_0 L)$, Abb. 3]. Dies ist ganz analog den Verhältnissen im Zylinderfeld mit Außenkathode und wurde dort darauf zurückgeführt, daß A_β und B_β in Wirklichkeit keine Konstanten sind, sondern mit zunehmendem E/p wesentlich zunehmen [12]. Tatsächlich gelingt es ja ohne weiteres, durch eine Variation von A_β und B_β zu erreichen, daß die theoretischen β -Kurven ganz ausgezeichnet übereinstimmen mit den experimentellen Kurven, wie ein probeweise durchgeführte Rechnungen gezeigt haben. Wir wollen aber aus denselben Gründen wie früher von solchen Betrachtungen auch hier absehen, wo wir nämlich die Ursachen für diese Abweichungen zwar kennen, aber nicht quantitativ beherrschen, daß solche Betrachtungen praktisch — vorläufig wenigstens — keinen Wert haben (vgl. dazu auch 36.).

31. Ein Hinweis in dieser Richtung erscheint mir aber doch durchaus angebracht, der sich auf den asymptotischen Verlauf der $U_a(p_0 L)$ - oder $\frac{E}{p_0}(p_0 L)$ -Kurven (Abb. 3 und 2) bezieht. Wie aus Gl. (19) hervorgeht, haben diese Kurven eine Asymptote bei $(p_0 L)_\infty > 0$. Betrachten wir nun z. B. den Verlauf der CARRschen Kurve, der einzigen, die uns in diesem Gebiet für H_2 zur Verfügung steht, in dieser Hinsicht, so können wir zwar nicht genau angeben, wo ihre Asymptote liegen wird, aber ihr Verlauf läßt jedenfalls vermuten, daß sie eine Asymptote bei Werten von $p_0 L > 0$ haben wird. Auch diese Einzelheit der β -Theorie, die in einer γ_G -Theorie wohl kaum zu erwarten sein dürfte, scheint also — wenigstens qualitativ — durch das Experiment bestätigt und spricht meines Erachtens sehr für die β -EN. Diese Betrachtungen sind natürlich erst dadurch überhaupt sinnvoll geworden, daß wir einen β_K -Effekt bis in den Bereich der relativ hohen E/p bei CARR als unwesentlich — oder wenigstens vermeidbar durch Wahl besonders geeigneter Kathodenmaterialien — erkannt haben. Es wird sich also unter Umständen lohnen, eigens nach dieser Asymptote zu suchen, und dadurch die Gl. (19) zu gewinnen, die ja deshalb wertvoll wäre, weil sie eine Beziehung nur zwischen den Grenzwerten von A_α und A_β für $E/p \rightarrow \infty$ darstellt, so daß darauf Rückschlüsse auf diese Grenzwerte gemacht werden können, die durch direkte Messungen vielleicht noch schwierig zu gewinnen sind. Dazu müßte man allerdings erst gründliche Betrachtungen hinsichtlich der in den üblichen Ansätzen steckenden Ungenauigkeiten (z. B. im Sinn von [11]) durchführen (vgl. auch dazu 36.). Es sei hier übrigens vermerkt, daß man unter Umständen mit $A_\beta/A_0 > 1$ rechnen muß, was bedeuten würde, daß $\beta_\infty/\alpha_\infty > 1$, d. h. daß bei sehr großen E/p die Ionen stärker ionisieren, als die

Elektronen. (Nimmt man z. B. $(p_0 L)_\infty = 0,2$ an, so wird $A_{\beta\infty} = A_{\alpha\infty}$, für $A_{\alpha\infty} = 5,0$.)

Außerdem muß natürlich der Endpunkt der $N(p_0 L)$ -Kurve bei Werten von $N > 2$ auftreten, d. h. für $\ln N > 0,694$, da ja mindestens ein α -Stoßprozeß notwendig ist, damit überhaupt ein β -Stoßprozeß auftreten kann. Nach der linearen Extrapolation der $\ln N(p_0 L)$ -Kurve bis zu $\ln N = 0,694$ läßt also diese Asymptote bei Werten von $p_0 L > 0,17$ auftreten, was nach Abb. 2 durchaus möglich erscheint.

Aber auch diese Betrachtungen, die hier nur angedeutet werden sollten, müßten erst durch eingehende Untersuchungen im Sinne von [11] [Integrationskurven von (1) usw.] unterbaut werden, bevor sie als eine zuverlässige zahlenmäßige Auskunft geben können. Sie scheinen andererseits bisher aber noch nicht gemacht worden zu sein.

b) Weitdurchschlag.

32. Im Gebiet größerer pL stehen uns außer den früheren Messungen von TOWNSEND und HURST die neueren Messungen von SCHÖFER, EHRENKRANZ und FÜCKS und KETTEL zur Verfügung. Diese drei Meßreihen sind mit moderner Vakuumtechnik durchgeführt.

Hier sind zunächst einige grundsätzliche Feststellungen nötig, die ganz allgemein zu beachten sind, wenn man die Meßergebnisse in diesem pL -Bereich diskutieren will: Am auffallendsten ist die Tatsache, daß die $U_a(pL)$ und die $\frac{E}{p}(pL)$ -Kurven (Abb. 3 und 2)

in diesem Bereich alle nahezu zusammenfallen. Meist kann aus diesem Befund der Schluß gezogen, daß sich die Verhältnisse in diesem Bereich innerhalb der Meßgenauigkeit decken und daß hier überall ungefähr die gleichen EN-Verhältnisse vorliegen. Wie die zugehörigen $\ln N(p_0 L)$ -Kurven zeigen, ist dieser Schluß aber in keiner Weise berechtigt. In Wirklichkeit sind die EN-Verhältnisse gerade in diesem Bereich besonders vielgestaltig und uneinheitlich. Man darf sich darüber nicht durch den praktisch übereinstimmenden Verlauf der U_a - und E/p -Kurven täuschen lassen, denn die physikalisch wesentliche Größe bei den Zündvorgängen ist ja die Lawinengröße N und nicht die erst durch N bestimmte Zündspannung U_a . Ungünstig für die Messungen, oder besser für die Meßergebnisse im Bereich großer pL ist der Verlauf

der Funktion $q_{U_a} = \frac{\partial \ln N}{\partial U_a} \frac{U_a}{\ln N}$, entsprechend q_p , usw.,

die in Abb. 4 (zusammen mit den entsprechenden Funktionen für das Zylinderfeld) dargestellt sind. Sie ergeben sich durch Differentiieren von (16) für das homogene Feld und von (2) für das Zylinderfeld. Wir können davon absehen, diese Funktionen für die verschiedenen Meßreihen einzeln aufzuzeichnen, für die natürlich jeweils kleine Unterschiede auftreten, sondern wir begnügen uns damit, diese Funktionen für die theoretischen $\ln N$ -Kurven aus (17) einerseits und (13a u. b) andererseits zu diskutieren, da die theoretischen Kurven für diese Zwecke hinreichend gut mit den experimentellen Kurven übereinstimmen. Um aber die geringen Unterschiede zwischen den q_{U_a} für die theoretischen und experimentellen Kurven deutlich zu machen, ist in Abb. 4 beispielsweise auch das q_{U_a} für die Messungen von FÜCKS und KETTEL,

für die beiden Grenzkurven des Zylinderfeldes und für $r_a/r_i = 96,6$ der eigenen Messungen gezeichnet.

Durch Differentiieren von (16) erhalten wir für das homogene Feld

$$q_{U_a} = B_\alpha p_0 L / U_a = B_\alpha p_0 / E, \quad (20)$$

$$q_p = q_L = q_{p,L} = 1 - B_\alpha p_0 / E = 1 - q_{U_a}. \quad (21)$$

Durch Differentiieren von (2) erhalten wir für das Zylinderfeld:

$$q_{U_a} = 1 + B_\alpha p_0 / E_i = 1 + B_\alpha \ln(r_a/r_i) p_0 r_i / U_a, \quad (22)$$

$$q_p = q_{r_i} = q_{p,r_i} = -B_\alpha p_0 / E_i = 1 - q_{U_a}. \quad (23)$$

Diese Größen q_x bedeuten also prozentuale Änderung von $\ln N$ dividiert durch prozentuale Änderung von x . Wir wollen sie kurz x -Einflußzahlen nennen. Der Verlauf dieser dimensionslosen Einflußzahlen (Abb. 4) ist nun sehr aufschlußreich, und ist die Ursache für mancherlei Diskrepanzen, die in der Literatur zu finden sind. Betrachten wir also zunächst die wichtigste Einflußzahl, q_{U_a} , so entnehmen wir aus Abb. 4, daß sie im Fall des homogenen Feldes (und zwar für die theoretische Kurve) für $(p_0 L)_\infty \approx 0,4$ zu Null wird. Das heißt also, sehr große Fehler von U_a in dieser Gegend haben auf $\ln N$ praktisch keinen Einfluß. Mit zunehmendem $p_0 L$ steigt nun aber dieses q_{U_a} allmählich immer weiter an, und erreicht z. B. bei $p_0 L = 1000$ schon den Wert 5,4. Das heißt, bei diesen $p_0 L$ wirkt sich ein Fehler von U_a 5,4mal so stark auf $\ln N$ aus. Bei 10% Änderung von U_a ändert sich also $\ln N$ größenordnungsmäßig bereits um den Faktor 2, N sogar um den Faktor 7 bis 8. In Wirklichkeit müssen wir aber umgekehrt schließen, da ja N als die physikalisch ursächliche Größe anzusehen ist: Kleine Änderungen der Lawinengröße in diesem pL -Bereich machen auf die Zündspannung praktisch überhaupt nichts mehr aus. Aus diesem Grund stimmen die gemessenen $U_a(pL)$ in diesem pL -Bereich meist innerhalb der Meßgenauigkeit überein, obwohl ganz wesentlich verschiedene EN-Bedingungen vorliegen können. Diese Tatsache ist natürlich bei der Diskussion der Meßergebnisse von grundlegender Bedeutung und muß immer im Auge behalten werden.

Ähnlich, wenn auch etwas weniger ungünstig, liegen die Verhältnisse für den Druckeinfluß, der nach (21) durch $1 - q_{U_a}$ gegeben ist. Für sehr kleine pL ist also der Druckeinfluß positiv, ≈ 1 , d. h. eine kleine Druckänderung bewirkt eine prozentual ungefähr gleich große und gleichsinnige Änderung von $\ln N$. Bei einem bestimmten $p_0 L$ (≈ 3 Torr cm) verschwindet der Druckeinfluß, d. h. kleine Druckänderungen haben hier keinen Einfluß auf N und damit auf U_a (was übrigens von technischer Bedeutung sein kann). Bei größeren pL kehrt der Druckeinfluß sein Vorzeichen um, wie man das (nachträglich) von vornherein erwartet, und steigt zu Zahlenwerten an, die um 1 kleiner sind, als die entsprechenden q_{U_a} -Werte. Es sind also auch Fehler in der Druckmessung, oder besser gesagt in der pL -Messung, hier von bedeutendem Einfluß auf die Ergebnisse. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang auf die meist ungenauen Temperaturangaben hinzuweisen, die sich in diesem Gebiet stark bemerkbar machen müssen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse im Zylinderfeld. Nach (22) beginnt hier q_{U_a} für $p r_i \rightarrow 0$ bei 1,

und steigt dann — für die beiden Polaritäten etwas verschieden steil — in ähnlicher Weise an, wie beim homogenen Feld. Für die größten $p_0 r_i$ -Werte, die bei uns auftreten, kommt es in die Gegend von etwa 3, ist also auch hier schon ganz beträchtlich. Auch hier ist der Druckeinfluß um 1 geringer, so daß er für $p r_i \rightarrow 0$ verschwindet, und hat das entgegengesetzte Vorzeichen.

Es liegt sehr nahe, in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, wie vorteilhaft es wäre, bei den großen pL und $p r_i$ nicht die Anfangsspannung zu messen und daraus auf N zu schließen, sondern direkt die Lawinengröße zu messen. Wenn diese auch nur auf 50% genau gemessen würde, so wären damit schon viel zuverlässigere Aussagen über die für die Zündung wesentlichen Vorgänge möglich, als bei noch so genauer Messung der Zündspannung, aus der wegen der vielerlei ins Spiel kommenden Parameter immer nur mit relativ großer Unsicherheit auf die physikalisch grundlegende und primäre Lawinengröße geschlossen werden kann. Bei der geringen Meßgenauigkeit, die für direkte Messungen der Lawinengröße nötig ist, dürfte es nicht allzu schwierig sein, solche Messungen auf irgend eine naheliegende Weise durchzuführen, was aber bisher nicht geschehen zu sein scheint.

Wir wollen uns hier zunächst mit der Kenntnis dieser Einflußzahlen von U_a und p_0 auf $\ln N$ begnügen, und die übrigen in Abb. 4 eingetragenen Größen erst später betrachten. Man muß also demnach die $\ln N(p_0 L)$ - bzw. $\ln N(p_0 r_i)$ -Kurven bei großen $p_0 L$ bzw. $p_0 r_i$ mit einem großen Unsicherheitsfaktor versehen, besonders wenn man bedenkt, daß ja noch die entsprechenden Unsicherheiten in A_α und B_α dazu kommen. Trotz dieser ungünstigen Verhältnisse bezüglich der Genauigkeit der $\ln N$ -Kurven dürfte es aber zulässig sein, aus den hier dargestellten Kurven einige wichtige Schlüsse qualitativer Art zu ziehen, da ihr Verlauf in vieler Beziehung so einheitlich ist, daß man hieraus umgekehrt darauf schließen kann, daß sie ein wenigstens qualitativ richtiges Bild geben.

33. In diesem Sinn stellen wir zunächst ganz allgemein folgendes fest: Die Abweichungen der $\ln N$ -Kurven von der zugehörigen theoretischen β -Kurve werden bei allen vier in Betracht kommenden Kurven mit zunehmendem pL größer. Während aber die Abweichungen im Gebiet des Nahdurchschlages darin bestehen, daß die Endpunkte der $\ln N$ -Kurven, die der Asymptote der U_a -Kurven entsprechen, an verschiedenen Orten liegen, wobei die Neigung der $\ln N$ -Kurven die gleiche ist, und sogar die Kurven selbst fast zusammenfallen, weichen die experimentellen Kurven im Gebiet des Weitdurchschlages ganz wesentlich von der theoretischen Kurve nach unten ab, und zwar bei allen vier Meßreihen. Im einzelnen dürften die Verhältnisse etwa folgendermaßen liegen: Die TOWNSEND-HURSTSche Kurve folgt bis etwa $p_0 L \approx 3$ der theoretischen β -Kurve recht gut, woraus zu schließen ist, daß bis zu diesem $p_0 L$ die EN im wesentlichen auf β -Prozessen beruht. Für größere $p_0 L$ dagegen sind die Abweichungen der $\ln N$ von der theoretischen Kurve so groß, daß hier offenbar ein weiterer EN-Effekt zum β -Effekt dazu kommt, der dann sehr bald allein ausschlaggebend ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich dabei um

einen $\gamma_{K\mu}$ -Effekt, in ganz ähnlicher Weise, wie Fall der eigenen Messungen beim Zylinderfeld Außenkathode. Um dies zu bekräftigen, sind in Abb. 4 auch einige $\ln N$ -Kurven für das Zylinderfeld eingetragen, die sich auffallend gut an die TOWNSEND-HURSTSche Kurve anschließen. Vor allem sind die Anfangsneigungen dieser Kurven und die Endung der TOWNSEND-HURSTSchen Kurve von gleicher Größenordnung, so daß man daraus auf vergleichbare Verhältnisse schließen kann, wobei allerdings erst gezeigt werden muß, daß die Absorptionsverhältnisse, oder besser die Zündbedingung für den $\gamma_{K\mu}$ -Effekt beim homogenen Feld nicht wesentlich verschieden ist von der im Zylinderfeld bei Außenkathode geltenden Gl. (24). Man kann sich leicht ableiten, daß man aus der photoelektrischen Zündbedingung für das homogene Feld mit Absorption des Lawinenlichtes folgenden Verlauf von $\ln N(p_0 L)$ findet:

$$\ln N = K + \mu p_0 L + \ln(1 - \mu p_0 L / \ln N).$$

Dabei wird gefordert, daß $N^* \kappa \gamma_{K\mu} = 1$, wo N^* die Zahl der Photonen ist, die in einer Lawine bei Absorption des Lawinenlichtes mit dem Absorptionskoeffizienten μ die Kathode erreichen ($\kappa = \text{Geometriefaktor} \approx \frac{1}{2}$). Berücksichtigt man die Verteilung der Emissionspunkte über die Schlagweite L , ergibt sich (24). Dabei liegen zahlenmäßig die Verhältnisse so, daß $\mu p_0 L / \ln N \ll 1$, so daß wir praktisch im homogenen Feld denselben Verlauf von $\ln N(p_0 L)$ finden, wie im Zylinderfeld bei Außenkathode aus der $\gamma_{K\mu}$ -Zündbedingung. Zahlenmäßig ergibt sich für das von TOWNSEND und HURST untersuchte pL -Gebiet ein μ , das noch 2–3mal größer ist, als das größte in [1] festgestellte $\mu \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Diese zahlenmäßige Aussage hat aber zunächst keine tiefere Bedeutung, da ja, wie wir gleich sehen werden, die beim Zylinderfeld — einigermaßen gerechtfertigterweise — vorausgesetzte Proportionalität zwischen N und N^* im homogenen Feld sicher nicht mehr angenähert erfüllt zu sein braucht, so daß die größere Wert von μ im homogenen Feld wahrscheinlich vorgetäuscht ist. Jedenfalls aber sind die Ergebnisse der TOWNSEND-HURSTSchen Messungen nicht in irgend einer Weise im Widerspruch zu den bisher gewonnenen Vorstellungen.

Ähnlich scheinen die Verhältnisse bei EHRENKRANZ zu liegen, wobei sich aber bei den größten $p_0 L$ -Werten bereits die für die Ergebnisse der beiden übrigen Autoren charakteristischen besonderen Verhältnisse bemerkbar machen dürften. Dabei ist zu bemerken, daß die Meßgenauigkeit hier offensichtlich wesentlich geringer war, wie die größere Streuung der EHRENKRANZschen Originalmeßpunkte zeigt. Es wurde natürlich aus naheliegenden Gründen davon abgesehen, die Unzahl der einzelnen Meßpunkte zu übertragen — das gleiche gilt übrigens für die meisten übrigen Kurven — sondern es genügt für unsere Zwecke vollkommen, die bereits in den Originalarbeiten gemittelten Kurven zugrunde zu legen. Die EHRENKRANZsche $\ln N$ -Kurve folgt also der theoretischen β -Kurve bis zu etwas höheren $p_0 L$ -Werten, was wegen der geringeren photoelektrischen Empfindlichkeit ihrer Pt-Kathode verglichen mit der Zn-Kathode bei TOWNSEND und HURST durchaus zu erwarten ist. Um dann bei größeren $p_0 L$ in ähnlicher Weise von der theoretischen Kurve nach unten abzuweichen v

bei TOWNSEND und HURST, und schließlich in den offenbar für sehr große $p_0 L$ charakteristischen schwankenden Verlauf überzugehen.

34. Es bleiben nun noch die Ergebnisse von SCHÖFER, und FUCKS und KETTEL übrig. Die $\ln N$ -Kurven dieser Autoren stimmen in ihrem unteren Bereich praktisch miteinander überein, und weichen erst bei den größten $p_0 L$ wesentlich voneinander ab. Diese Messungen wurden unter in vakuumtechnischer Beziehung sehr ähnlichen Verhältnissen gewonnen. Verschieden war im wesentlichen nur das Elektrodenmaterial (Ni bei SCHÖFER, Pt bei FUCKS und KETTEL). Diese Tatsachen, sowie der im untersten pL -Bereich qualitativ sehr gut mit der theoretischen β -Kurve übereinstimmende Verlauf dieser $\ln N$ -Kurven legt den Schluß nahe, daß in diesem unteren $p_0 L$ -Bereich, wo die Kurven unter sich praktisch übereinstimmen, der β -Effekt für die EN ausschlaggebend war, während bei den größten $p_0 L$ ein zusätzlicher Einfluß, sehr wahrscheinlich eines γ_K -Effektes, schließlich wesentlich überwiegt.

Besondere Aufmerksamkeit verdient nun der sehr verschiedenartige Verlauf dieser Kurven in dem obersten pL -Bereich. Hier unterscheiden sich also die Ergebnisse dieser Autoren sowohl untereinander wesentlich, als auch besonders von dem sehr einheitlichen und offenbar wohl definierten Verlauf der $\ln N$ -Kurven der eigenen Messungen im Zylinderfeld, obwohl in allen diesen Fällen die EN im wesentlichen durch γ_K -Effekte geschehen dürfte. Bei diesen beiden Autoren kann aber offenbar nicht die Absorption eines N proportionalen Lawinenlichtes ausschlaggebend gewesen sein, wie das bei den eigenen Messungen im Zylinderfeld der Fall ist, sondern hier liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Zunächst einmal muß die photoelektrische Empfindlichkeit der Kathoden (Ni und Pt, ausgeheizt) wesentlich geringer gewesen sein als bei den eigenen Messungen im Zylinderfeld (Cu, unausgeheizt leicht oxydiert) oder bei TOWNSEND und HURST (Zn), da sich γ_K -Einflüsse erst bei viel größeren N — und damit Photonenzahlen N^* — bemerkbar machen, als bei den eigenen Messungen und bei TOWNSEND und HURST. Dies ist nach den bisherigen Feststellungen bezüglich der photoelektrischen Empfindlichkeit der Kathoden nicht verwunderlich, sondern von vornherein zu erwarten. Des weiteren aber kann hier die Deutung durch eine γ_K -EN nur unter zwei Bedingungen aufrecht erhalten werden, die miteinander gekoppelt sein müssen, nämlich unter folgenden:

1. Die Anregungsbedingungen für das Lawinenlicht im homogenen Feld müssen wesentlich verschieden sein von denen im Zylinderfeld. Dies ist nun allerdings von vornherein zu erwarten, aus folgenden Gründen: Bei verschiedenen E/p sind ja mehr oder weniger verschiedene, unter Umständen sehr stark verschiedene Anregungsbedingungen für eine bestimmte Wellenlänge vorhanden, wegen der ausgeprägten Maxima der Anregungsfunktionen. Diese Verschiedenheit der Anregungsbedingungen als Funktion von E/p und damit von pL wird sich aber nur beim homogenen Feld mit konstantem E/p längs der Schlagweite in besonders ausgeprägter Weise bemerkbar machen, da ja im Zylinderfeld immer ein größerer Feldstärkebereich ins Spiel kommt (wobei übrigens in dem hier betrachteten pL -Bereich immer E/p

wesentlich größer ist als E/p des homogenen Feldes, vgl. Abb. 2). Mit anderen Worten: Die Proportionalität zwischen der Photonenlawine N^* einer bestimmten Frequenz ν des EN-Lichtes und der Elektronenlawine N , die wir bei unseren Betrachtungen im Zylinderfeld als ungefähr gültig vorausgesetzt hatten, kann im homogenen Feld nur wesentlich weniger gut erfüllt sein. Dies wurde übrigens in [11] einigermaßen quantitativ zu zeigen versucht, wobei sich ganz beträchtliche Unterschiede ergeben, allerdings unter recht problematischen Annahmen bezüglich der Anregungsfunktionen usw.

2. Dieser Gesichtspunkt allein ließe nun zwar irgend einen — unter Umständen sehr komplizierten — Verlauf von $\ln N$ erwarten, er könnte aber noch nicht erklären, warum für verschiedene Kathodenmaterialien ganz verschiedene Verläufe beobachtet werden. Es müssen also zu dem Punkt 1. noch Besonderheiten der photoelektrischen Empfindlichkeit der Kathoden, abhängig von der Wellenlänge λ des Lichtes, dazukommen, d. h. die photoelektrischen Ausbeutefunktionen $\gamma_K(\lambda)$ müssen für die verschiedenen Kathoden wesentlich verschieden verlaufen. Dies dürfte allerdings nach den Ergebnissen für das sichtbare Licht zu erwarten sein.

35. Damit sind alle hier verwendeten Meßreihen für H_2 durchgesprochen. Es sollen nun die Verhältnisse bei anderen unedlen Gasen, die im allgemeinen wesentlich undurchsichtiger zu sein scheinen, wenigstens gestreift werden. Die Ergebnisse für N_2 — und damit für alle schwereren Molekülgase — sind aus folgenden Gründen viel komplizierter und ergeben zunächst durchaus kein widerspruchsfreies Bild: Abgesehen davon, daß bei N_2 kein Reinigungsverfahren bekannt ist, das dem Pd-Filter für H_2 an Einfachheit gleichkommt, ist schon α/p bei diesem Gas eine relativ komplizierte Funktion, die jedenfalls nicht mehr durch unseren Ansatz (7), $\alpha/p = A \exp(-Bp/E)$ in dem hier wesentlichen E/p -Bereich angenähert werden kann. Nach den Messungen von MASCH [24] muß sie, wenn sie nur einigermaßen angenähert werden soll, zum mindesten aus zwei Stücken mit jeweils verschiedenen A und B zusammengesetzt werden, wobei der Knickpunkt bei $E/p \approx 120$ liegt. Die für N_2 unter hinreichend sauberen Bedingungen gemachten Meßreihen sind — soviel mir bekannt ist — viel weniger zahlreich als für H_2 . Zum Beispiel scheinen für das Zylinderfeld nur die Messungen von HUXLEY [23] in Frage zu kommen, aber selbst diese sind für den Fall der Innenkathode recht zweifelhaft, aber leider die einzigen mir bekannten, die für diese Polarität für unsere Zwecke überhaupt in Frage kommen. Auch die eigenen Messungen im Zylinderfeld für N_2 sind gerade bei den kleinen $p r_i$, die uns hier besonders interessieren würden, viel weniger genau als für H_2 , abgesehen davon, daß bei diesen Messungen nur Bomben-Stickstoff mit 99,9% Reinheit verwendet werden konnte. Dagegen liegen für das homogene Feld besonders genaue Meßreihen vor, besonders von FREY [16].

Bei N_2 — wie bei allen übrigen Molekülgasen — sind aber neben diesen äußeren Schwierigkeiten von vornherein wesentlich kompliziertere Verhältnisse zu erwarten: Im Gegensatz zu H_2 ist hier meist mit metastabilen Zuständen zu rechnen, wie überhaupt die Anregungsverhältnisse besonders in N_2 sehr

verwickelt zu sein scheinen (Nachleuchten, aktiver Stickstoff [26] usw.). Sodann wird bei N_2 nach den Ergebnissen von [1] offenbar das Lawinenlicht weniger stark absorbiert, was für unsere Zwecke einen Nachteil darstellt, und wegen des stärkeren Einflusses der photoelektrischen Empfindlichkeit der Kathoden zu einem noch viel verwickelteren Verhalten führen muß als bei H_2 . Des weiteren ist die Raumladungsfrage bei den schwereren Molekülgasen wegen der geringen Beweglichkeit der positiven Ionen viel kritischer. Auch chemische Einflüsse des N_2 bei der Entladung auf das Kathodenmaterial können offenbar sehr stören.

Wir müssen uns hier also vorläufig mit einigen wenigen Tatsachen begnügen, die sich einwandfrei ergeben, und die nicht durch irgendwelche Zufälligkeiten gefälscht sind. Auch für N_2 ergibt sich zunächst, daß die Zündverhältnisse im homogenen Feld mit der TOWNSENDSchen Zündbedingung qualitativ richtig dargestellt werden, soweit es sich um die Umgebung der Minimumspannung handelt, nur sind hier die zahlenmäßigen Unterlagen noch unsicherer als bei H_2 . Insbesondere scheint aber auch für N_2 der asymptotische Verlauf der U_a - und der E/p -Kurven nach (19) für ein $(p_0 L)_\infty > 0$ bestätigt zu werden. Dies ergibt sich einwandfrei aus den Messungen von FREY. In Abb. 3 und 2 sind die entsprechenden Kurven für N_2 aus diesen Messungen eingetragen. Wie man sieht, ergibt sich aus Abb. 2 ein $(p_0 L)_\infty \approx 0,14$ bei einem $\ln N \approx 1,7$ (Abb. 3). Außerdem ist der auch für N_2 lineare Anstieg von $\ln N$ für kleine $p_0 L$ bemerkenswert. Dies alles spricht sehr dafür, daß bei N_2 im Prinzip ähnliche Verhältnisse herrschen wie bei H_2 . Das Bild für dieses Gas wird nur deshalb wesentlich unübersichtlicher, weil die zusätzlichen EN-Effekte hier stärker und wahrscheinlich auch zahlreicher sind.

Der größere Unterschied zwischen α und β [25] bei N_2 läßt einen wesentlich stärkeren Polaritätseinfluß bei diesem Gas erwarten als bei H_2 . Dies scheint allgemein beobachtet zu werden. Dafür sprechen nicht nur die Beobachtungen von HUXLEY [23], sondern auch die von LEE und KURRELMAYER [19], wobei allerdings zu beachten ist, daß der besonders große Polaritätseinfluß, den HUXLEY findet, wahrscheinlich durch zusätzliche Effekte bei Innenkathode übertrieben stark erscheint. (Es würde sich aus den HUXLEYSchen Messungen ergeben, daß $\ln N$ bei Innenkathode mit zunehmendem $p r_i$, d. h. mit abnehmendem E_i/p abnimmt, was aber wahrscheinlich auf Raumladungseinflüsse, die sich hier wegen der viel kleineren Beweglichkeit der positiven Ionen stärker bemerkbar machen müssen, beruhen dürfte. Jedenfalls wäre ein mit fallendem E/p fallendes $\ln N$ durch keinen in dieser Arbeit diskutierten EN-Prozeß zu verstehen). Auch die Tatsache, daß der Polaritätseinfluß hinsichtlich $\ln N$ mit zunehmendem $p r_i$ stark zunimmt, wie das bei [23] und [19] beobachtet wird, entspricht der Erwartung, daß β/α bei N_2 mit abnehmendem E/p viel rascher abnimmt als für H_2 . Bei beiden Autoren ist aber damit zu rechnen, daß unter Umständen eine übertrieben starke Zunahme des Polaritätseinflusses durch Raumladungseffekte vorgetäuscht wird.

Eine Beobachtung bei den eigenen Messungen scheint besonders bemerkenswert, die sich auf das sichtbare Koronalicht bezieht. Bei N_2 ist einerseits

das sichtbare Koronalicht (wenigstens bei Außenkathode) besonders stark, es fällt dann andererseits mit zunehmendem Druck besonders rasch ab. Diese Tatsache mag dazu beitragen, daß die EN-Verhältnisse bei photoelektrisch nicht besonders unempfindlichen Kathoden besonders unübersichtlich werden. Sie spricht aber sehr für unsere in 25. und 26. ausgesprochene Deutung des Lawinenlichtes (Ionenlicht, da ja bei N_2 die Größe P_0/N noch rascher mit $p r_i$ abfallen muß, als bei H_2).

Es ist also mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß die Verhältnisse bei N_2 im Prinzip durch die gleichen Prozesse gedeutet werden können wie bei H_2 , d. h. also vor allem, daß der β -Effekt auch hier wesentlich sein muß. Dasselbe scheint für die übrigen unedlen Gase zu gelten, soweit hier nicht Elektronen-anlagerung eine wesentliche Rolle spielt. Dafür spricht vor allem der einheitliche Polaritätseinfluß bei kleineren $p r_i$, der, soweit mir bekannt, bei allen unedlen Gasen unter normalen Verhältnissen beobachtet wird.

Die Edelgase haben wir hier ja nicht betrachtet, da bei ihnen mit wesentlich anderen EN-Verhältnissen von vornherein zu rechnen ist, vor allem erstens wegen der höheren Elektronentemperatur, die sich infolge des Vorherrschens elastischer Stöße hier einstellt, und die z. B. bewirkt, daß die α/p -Funktionen hier weit komplizierter sind als bei den unedlen Gasen, und zweitens wegen des starken Einflusses von β_{K0} -Effekten, die hier beobachtet werden (z. B. [7]).

Kritik zur β -Elektronennachlieferung.

36. Unsere Betrachtungen dürften gezeigt haben, daß man mit einem wesentlichen Einfluß der β -EN in gewissen E/p -Bereichen, bei nicht abnorm γ_K - oder β_K -empfindlichen Kathoden bei unedlen Gasen rechnen muß. Damit verspürt man den Wunsch, zu erfahren, warum zwischen Theorie und Experiment merkliche Differenzen auftreten. Zum Teil sind diese Abweichungen natürlich auf triviale Ursachen, wie z. B. geringe Meßgenauigkeit für die β/p -Funktion zurückzuführen, es stecken aber auch einige prinzipielle Ungenauigkeiten in den bisher verwendeten Gleichungen, auf die hinzuweisen der Mühe wert sein dürfte. Bevor wir dies tun, muß allerdings noch geklärt werden, welche wesentlichen Fehler zunächst bei den bisher üblichen β -Messungen auftreten. Dies stützen sich ja auf die TOWNSENDSche Gleichung

$$\frac{i}{i_0} = \frac{(\alpha - \beta) e^{(\alpha - \beta) L}}{\alpha - \beta e^{(\alpha - \beta) L}} \quad (27)$$

für den Verlauf der Stromdichte i im homogenen Feld als Funktion von L , wenn im Hochvakuum durch künstliche Bestrahlung der Kathode erzeugt Stromdichte i_0 vorhanden ist. Wenn man diese Gleichung zur Bestimmung von β heranzieht, so muß man zwischen zwei ganz verschiedenartigen Fehlerquellen unterscheiden: Es muß zunächst natürlich hinreichend bekannt sein, sodann spielen aber auch zur β -EN hinzukommenden EN-Effekte eine Rolle, die das Ergebnis verfälschen, indem sie ein zu großes β vortäuschen. In den E/p -Bereichen, und bei Kathodenverhältnissen, wo wir diese zusätzlichen EN-Effekte als wesentlich erkannt haben, also besonders bei kleinem E/p , und bei photoelektrisch empfindlichen

Kathoden, aber auch bei sehr großen E/p und β_K -empfindlichen Kathoden, ist es von vornherein unmöglich, aus dieser Gleichung β einwandfrei zu bestimmen. Die sich unter solchen gemischten EN-Bedingungen aus (25) ergebenden β -Werte haben keine physikalische Bedeutung. Die Gl. (25) kann also trivialerweise nur dann zur Bestimmung von β verwendet werden, wenn reine β -EN garantiert ist. Dies ist nicht von prinzipieller Bedeutung, sondern ganz selbstverständlich, und damit ist der E/p -Bereich, innerhalb dessen mit dieser Methode β bestimmt werden kann, beschränkt auf die Umgebung der Minimumspannung. Er kann durch Wahl von Kathodenmaterialien, die γ_K - und β_K -mäßig besonders unempfindlich sind, etwas, aber nicht unbegrenzt, erweitert werden. Von prinzipieller Bedeutung ist vielmehr folgender Einwand gegen (25), der allerdings auch bereits die Integration unserer Gl. (1) berührt, und auf den schon KRUTHOF und PENNING [27] hinweisen. Bei der üblichen Bestimmung der Lawinengröße nach (1), $dN_x = N_x \alpha dx$, z. B. für das homogene Feld, wird von $x = 0$ bis $x = L$ integriert, d. h. einfach von der Kathode, dem Ausgangspunkt der Elektronen, bis zur Anode. Die Elektronen müssen nun aber erst eine gewisse Mindeststrecke — nennen wir sie δ_α — durchlaufen haben, bis sie überhaupt erstmalig stoßionisieren können. Über diese Strecke δ_α darf also nicht integriert werden, so daß sich die untere Integrationsgrenze zu $x = \delta_\alpha$, statt zu $x = 0$ ergibt. Dieses δ_α hängt im wesentlichen ab von der mittleren freien Weglänge λ_e der Elektronen — d. h. vom Druck und von der Art des Gases — und von der Ionisierungsspannung des Gases. Abschätzungen über diese Größe wurden in [11] gemacht. Dabei zeigte es sich, daß beim homogenen Feld gerade in der Gegend der Minimumspannung der größte Einfluß dieser Korrektur zu erwarten ist. Unter den bei [11] gemachten, allerdings recht groben Idealisierungen, ergibt sich nämlich, daß das Verhältnis des aus (1) in der üblichen Weise gewonnenen $\ln N$ zu dem mittels δ_α korrigierten $\ln N_k$ gleich ist

$$\left. \begin{aligned} \ln N / \ln N_k &= 1 / (1 - B_\alpha / A_\alpha U_a), \\ \delta_\alpha / L &= B_\alpha / A_\alpha U_a. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Für die Minimumspannung von H_2 von etwa 270 V wird dieses Verhältnis bei Verwendung der bisherigen $A_\alpha = 5,0$ und $B_\alpha = 130$ ungefähr 1,1, also immerhin merklich größer als 1.

Entsprechendes gilt nun aber auch für die β -Stoßionisierung. Betrachten wir z. B. die entsprechende Größe $\ln P = \beta L$, und übertragen zunächst einfach ganz schematisch die in [11] gemachte Abschätzung für die Elektronenlawine auf die „Ionenlawine“ P , d. h. auf die Gesamtzahl von Ionen, die ein von der Anode ausgehendes Ion allein durch β -Prozesse erzeugt, wobei das erste von der Anode ausgehende Ion mitgezählt wird, so wird in Analogie zu (26)

$$\left. \begin{aligned} \ln P / \ln P_k &= 1 / (1 - B_\beta / A_\beta U_a), \\ \delta_\beta / L &= B_\beta / A_\beta U_a. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Dies ergibt für die Minimumspannung von H_2 und unsere bisher verwendeten $A_\beta = 1,0$, $B_\beta = 650$ einen physikalisch sinnlosen negativen Wert, der besagen würde, daß die Ionenlawine P abnimmt, d. h. unter den physikalisch sinnvollen Wert 1 sinkt.

Es muß hier natürlich betont werden, daß die hier gemachte schematische Übertragung der in [11] schon für die Elektronenlawine reichlich idealisierten Annahmen auf die Ionenlawine durchaus nicht statthaft ist. Dagegen dürfte aus dieser Betrachtung immerhin hervorgehen, daß wir bei der β -Ionisierung mit einem wesentlich größeren Einfluß im Sinn der korrigierten Integrationsgrenze bei der Bestimmung der Lawinengröße rechnen müssen, ohne diesen allerdings einigermaßen sicher zahlenmäßig abschätzen zu können. Man muß dabei ja vor allem bedenken, daß in den von uns verwendeten Konstanten A_β und B_β bereits die hier betrachteten Fehler stecken. Es wird also noch eingehender Untersuchungen bedürfen, um diesen Fragenkomplex aufzulösen.

Wenn wir nun bedenken, daß derartige Einflüsse bereits in der für die β -Messungen zugrunde gelegten Gl. (25) stecken, so müssen wir uns darüber wundern, daß die bisherigen theoretischen Ergebnisse der β -Zündbedingungen, in denen natürlich diese prinzipiellen Fehler stecken, doch die Verhältnisse einigermaßen richtig wiedergeben. Das wird wahrscheinlich unter anderem daher kommen, daß sich diese Fehler für die α und β zum Teil aufheben.

Trotz dieser prinzipiellen Fehler, die ja bereits, wie schon in 24. angedeutet, in den aus den Meßergebnissen berechneten $\ln N$ -Kurven stecken, ist es wohl kaum denkbar, daß das einheitliche und widerspruchsfreie Bild, das sich mit der β -Theorie als Grundpfeiler ergibt, von irgend einer anderen Theorie erreicht werden kann.

37. Es sollen nun noch einige Einwände diskutiert werden, die beim Studium der Literatur nicht übersehen werden können: Die neuesten (?) α -Messungen in H_2 von HALE [12], die offenbar unter sehr sauberen Bedingungen gemacht sind, wobei besonderer Wert auf die Abwesenheit von Hg-Dampf gelegt wurde, ergeben einen Verlauf von α , der von dem hier zugrunde gelegten nach Gl. (7) ganz wesentlich abweicht, und zwar in einer für die mathematische Darstellung sehr bedauerlichen Weise so, daß die Gl. (7) offenbar überhaupt nicht mehr brauchbar ist, auch mit wesentlich geänderten Konstanten. $\ln \frac{\alpha}{p} \left(\frac{p}{E} \right)$ verläuft hier bei kleinen p/E viel steiler, bei großen p/E aber wesentlich flacher als der lineare Verlauf nach (7). Es ist also wahrscheinlich, daß kleinste Verunreinigungen des H_2 mit Hg-Dampf (ähnlich wie bei PENNING [28] (10–4%!) bei Ne) das α sehr stark beeinflussen. Andererseits finden aber z. B. FUCHS und KETTEL [10] bei ihren in vakuumtechnischer Beziehung einwandfreien Versuchen (mit Hg-Fallen, Ausheizen der Elektroden usw.), einen α -Verlauf, der dem von AYRES [31], und damit dem von (7) sehr nahe kommt, und jedenfalls in einem größeren Bereich von E/p durch (7) mit etwas anderen Konstanten dargestellt werden kann. Eine Begründung für diesen vom HALEschen wesentlich abweichenden α -Verlauf wird dort allerdings nicht gegeben, sondern es wird lediglich festgestellt, daß der HALEsche nicht gelten kann. Wenn man unter diesen Gesichtspunkten z. B. die in der Abb. 3 dargestellten Ergebnisse der ältesten bis zu den neuesten Messungen betrachtet, die ja in dem Gebiet, wo der β -Einfluß vorherrscht, sich sehr gleichmäßig verhalten — jedenfalls viel gleichmäßiger, als es die HALEschen α -Messungen erwarten lassen — so gewinnt

man den Eindruck, daß bei allen diesen Messungen praktisch ungefähr gleiche Bedingungen, insbesondere ungefähr gleiche α , geherrscht haben müssen. In besonderem Maße gilt dies für die in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse für das Zylinderfeld, bei denen ja die im homogenen Feld prinzipiell vorhandenen $\gamma_{K\mu}$ -Einflüsse unter Umständen vernachlässigbar klein sind, so daß hier von vornherein damit zu rechnen ist, daß sich die Ergebnisse — natürlich nur für die Grenzkurven — besser decken, als beim homogenen Feld, wenn nur gleiche Vorbedingungen hinsichtlich α geherrscht haben.

Dies wäre mit dem Befund von HALE wohl nur in dem Sinn in Einklang zu bringen, daß man annimmt, es muß bei allen diesen Messungen der H_2 etwas mit Hg verunreinigt gewesen sein. Man müßte dann allerdings die zusätzliche Annahme machen, daß sehr kleine Spuren von Hg-Dampf das α sehr stark beeinflussen, daß aber, wenn die Verunreinigung einen gewissen minimalen Betrag erreicht hat, praktisch eine Sättigung eintritt, so daß α dann innerhalb eines größeren Bereiches der prozentualen Beimischung von Hg sich nur mehr schwach ändert. Eine derartige Annahme ist nicht von vornherein unsinnig, wie z. B. der Befund von PENNING [28] für Ne zeigt, wo ein sehr flach verlaufendes Minimum der Zündspannungsniedrigung als Funktion der (sehr kleinen) Verunreinigung auftritt.

Sollte sich diese Vermutung bewahrheiten, so werden zwar die in dieser Arbeit gezogenen Schlüsse nur insofern betroffen, als sie sich dann eben auf den in dieser Weise verunreinigten H_2 beziehen. Die rein qualitativen Schlüsse dürften aber sogar auch für reinen H_2 gelten. Dagegen würden dadurch diejenigen Schlüsse, die sich auf die Abwesenheit metastabiler Zustände bei H_2 beziehen, hinfällig [10].

Die Frage des α -Verlaufes ist ja deshalb von großer Bedeutung, vor allem für die quantitativen Ergebnisse unserer Betrachtungen, weil er die $\ln N$ unter Umständen sehr stark beeinflußt, wie wir gleich im einzelnen sehen werden.

Der von HALE gemessene Verlauf β/p stimmt praktisch mit dem von [20] überein, soweit sich die Meßbereiche überlappen. β scheint demnach wesentlich unempfindlicher gegen Hg zu sein als α .

38. Zu der Wahl unserer Konstanten $A_\alpha = 5,0$, $B_\alpha = 130$, für $0^\circ C$, die in der Literatur verbreitet sind, ist etwa folgendes zu bemerken: Diese Konstanten entsprechen für $22^\circ C$ folgenden Werten: $A_{\alpha 22} = 4,625$, $B_{\alpha 22} = 120$. Würde man $A_\alpha = 5,0$ und $B_\alpha = 130$ auf $22^\circ C$ beziehen, so ergäbe sich für $0^\circ C$ $A_{\alpha 0} = 5,40$, $B_{\alpha 0} = 140,7$. Es ergibt sich also, daß unser $A_\alpha = 5,0 \equiv A_{\alpha 22} = 4,625$ einen mittleren Wert darstellt, der zwischen dem von AYRES [31] mit 3,9 und dem von FUCKS und KETTEL [10] von 6,0 liegt. Für B_α findet FUCKS und KETTEL 136, AYRES 121, so daß unser Wert $B_{\alpha 22} = 120$ dem von AYRES entspricht. Um den Einfluß dieser Konstanten auf $\ln N$ besser überblicken zu können, ist es zweckmäßig, die Einflußzahlen dieser Größen auf $\ln N$ zu berechnen. Es ergibt sich für das homogene Feld aus (16)

$$q_{A_\alpha} = 1, \quad (28a)$$

$$q_{B_\alpha} = -B_\alpha p_0/E \quad (28b)$$

und für das Zylinderfeld aus (2) (mit $r_\alpha \rightarrow \infty$)

$$q_{A_\alpha} = 1, \quad (29)$$

$$q_{B_\alpha} = -(1 + B_\alpha p_0/E_i). \quad (29)$$

Das heißt also, wenn sich A_α um einen gewissen Bruchteil ändert, so ändert sich $\ln N$ um den gleichen Bruchteil, sowohl im homogenen Feld als auch im Zylinderfeld, und zwar unabhängig von pL und p . Dagegen steigt der Einfluß von B_α mit steigendem p bzw. $p r_i$ stark an, da hier der Faktor p/E auftritt, der nach Abb. 2 mit p stark ansteigt, vgl. Abb. Im einzelnen liegen die Verhältnisse folgendermaßen. Im homogenen Feld verschwindet bei kleinem p der Einfluß von B_α , während er bei den größten p sehr stark wird, z. B. $\approx -4,55$ für den größten in Abb. 3 auftretenden Wert von pL der theoretischen Kurve. Im Zylinderfeld ist der Einfluß von B_α ebenso wie beim homogenen Feld. Der Einfluß von B_α ist für $p_0 r_i \rightarrow 0$ unabhängig von $p r_i$, ≈ -1 , steigt dann mit zunehmendem $p_0 r_i$ an und erreicht z. B. für die in Abb. 1 auftretenden Werte von $p_0 r_i \approx 20$ der theoretischen Kurve für Außenkathode $\approx -2,5$ für Innenkathode, wegen der größeren p_0/L etwas mehr, nämlich $\approx -2,8$.

Fehler in B_α spielen also bei größeren pL und $p r_i$ eine ganz überragende Rolle, während sie bei kleineren pL im homogenen Feld praktisch nichts ausmachen, und im Zylinderfeld nur mit dem Gewicht eingehen.

Daraus ergibt sich also, zusammen mit den unter 37 früher betrachteten q_{α} , daß unsere zahlenmäßigen Aussagen bei großen pL und $p r_i$ mit großer Unsicherheit behaftet sind. Das geht so weit, daß sogar unsere qualitative Deutung der EN-Verhältnisse in diesen Bereichen in Zweifel gezogen werden kann, und zwar in dem Sinn, daß hier unter Umständen Einflüsse ganz anderer Art überwiegen können (z. B. Verunreinigung des Gases?), über die wir keinerlei sichere Aussagen machen können. Es ist in diesem Zusammenhang auch darauf hinzuweisen, daß bei den großen pL , und auch bei den großen p , so kleine E/p und auch schon E_i/p auftreten, daß hier der gemessene α -Verlauf nur mehr sehr ungenau bekannt ist, oder wenigstens bei den verschiedenen Autoren stark variiert (z. B. AYERS, FUCKS und KETTEL) und unter Umständen wesentlich von unserer Gl. (7) im Sinn von $\alpha_{\text{gem}} > \alpha_{(7)}$ abweicht. Dies würde für unsere Kurven bedeuten, daß sie in diesem Bereich unter Umständen in Wirklichkeit wesentlich höher liegen, als wir hier mittels (7) berechnet haben. Es ist zwar kaum anzunehmen, daß die photoelektrische Deutung der EN in diesem Gebiet dadurch hinfällig wird, dagegen kommen hier möglicherweise noch wesentliche Einflüsse von Verunreinigungen des Gases hinzu, über deren Natur wir keine sichere Aussage machen können.

39. Im Anschluß an diese Betrachtungen über die Einflußzahlen der A_α und B_α aus der α -Ionisierung liegt es nahe, die entsprechenden Größen für die A_β und B_β der β -Ionisierung zu ermitteln. Hier treten einige grundsätzliche Unterschiede auf, die besonders erläutert werden müssen. Während nämlich sämtliche bisher betrachteten Einflußzahlen durch partielle Differentiation erhalten wurden, und für jede beliebige Art der EN und damit der Zündbedingung

gelten, ist das für die entsprechenden Größen $q_{A\beta}$ und $q_{B\beta}$ nicht der Fall, denn diese gelten selbstverständlich nur für die β -EN und die β -Zündbedingungen (4) und (13a u. b). Sie dürfen also nicht mehr durch partielle Differentiation gewonnen werden, sondern durch totale (wobei natürlich pL bzw. $p r_i$ konstant gehalten wird). In diesem Sinn ergibt sich durch totale Differentiation mittels (17), (18) und (16) für das homogene Feld:

$$q_{A\beta} = \frac{d(\ln N)}{dA_\beta} \cdot \frac{A_\beta}{\ln N} \left. \vphantom{\frac{d(\ln N)}{dA_\beta}} \right\} \quad (30a)$$

$$= -1/(\kappa + (\ln N - 1)/(1 - \ln P)), \quad (30b)$$

$$q_{B\beta} = -B_\beta y q_{A\beta} \quad (y = p_0/E).$$

Entsprechend aus (13a) für Innenkathode:

$$q_{A\beta} = \frac{1}{\left(\frac{\kappa - 1}{1 + B_\alpha/Y_i} - \kappa/(1 - J_-/\zeta_i^\kappa e^{\zeta_i}) \right)}, \quad (31)$$

$$q_{B\beta} = \left[\kappa \left[\frac{1}{\kappa - 1} \left(\ln \left(\frac{\kappa A_\alpha}{J_-} \right) - \zeta_i \right) + \frac{\ln \zeta_i - J^* \zeta_i^\kappa e^{\zeta_i}}{1 - J_-/\zeta_i^\kappa e^{\zeta_i}} \right] - 1 \right] q_{A\beta} \quad (32)$$

und aus (13b) für Außenkathode:

$$q_{A\beta} = \frac{1}{\left(\frac{\kappa - 1}{1 + B_\alpha/Y_i} - \zeta_i (1 + \zeta_i^\kappa/J_+ e^{\zeta_i}) \right)}, \quad (33)$$

$$q_{B\beta} = \left[\kappa \left[\frac{1}{\kappa - 1} \left(\ln \left(\frac{\kappa A_\alpha}{J_+} \right) - \zeta_i \right) + \frac{J^*/J_+}{1 + \zeta_i^\kappa/J_+ e^{\zeta_i}} \right] - 1 \right] q_{A\beta}. \quad (34)$$

Mit den Abkürzungen

$$J_- = \int_0^{\zeta_i} \zeta^\kappa e^\zeta d\zeta, \quad J_-^* = \int_0^{\zeta_i} \zeta^\kappa e^\zeta \ln \zeta d\zeta,$$

$$J_+ = \int_0^{\zeta_i} \zeta^\kappa e^{-\zeta} d\zeta, \quad J_+^* = \int_0^{\zeta_i} \zeta^\kappa e^{-\zeta} \ln \zeta d\zeta.$$

Diese Integrale führen für ganzzahlige Werte von κ auf die Exponentialintegrale, und sind damit zahlenmäßig auswertbar. Die in Abb. 4 eingetragenen Ergebnisse der ziemlich umständlichen Rechnung sind aber hinreichend interessant, um diesen Rechenaufwand zu rechtfertigen. Vor allem ergibt sich, daß diese β -Einflußzahlen wesentlich kleiner sind als die α -Einflußzahlen, was für die Beurteilung unserer theoretischen Kurven von großer Wichtigkeit ist. Erst dadurch wird es nämlich verständlich, warum diese theoretischen Kurven, trotz der unsicheren zahlenmäßigen Unterlagen für den β -Verlauf, und trotz der unter 36. erwähnten prinzipiellen Fehler, die die β (und auch die α) enthalten, die Verhältnisse offenbar einigermaßen richtig darstellen. Im einzelnen ergibt sich etwa folgendes Bild:

a) $q_{A\beta}$. Homogenes Feld: $q_{A\beta}$ fällt von dem größten Wert bei $p_0 L = 0,4025$, $\approx -0,15$ stetig ab, und ist bei $p_0 L = 500$ bereits auf $-0,04$ gesunken. Das heißt also, bei diesen großen $p_0 L$ bewirkt eine Vergrößerung von A_β um 10% nur eine Verkleinerung von $\ln N$ um 0,4%.

Zylinderfeld: $q_{A\beta}$ verhält sich für die beiden Polaritäten fast gleich, es erreicht für $p_0 r_i \rightarrow 0$ etwa einen Wert von $-0,3$, um dann stetig abzusinken.

Zum Beispiel wird es bei $p_0 r_i = 40$, $\approx -0,06$, für Innenkathode, und $\approx -0,07$ für Außenkathode. Bei den größeren $p_0 r_i$ ist also kaum noch ein Einfluß der Fehler von A_β zu verspüren.

b) $q_{B\beta}$. Homogenes Feld: $q_{B\beta}$ steigt von 0 bei $p_0 L = 0,4025$ zunächst linear an, und nähert sich für $p_0 L \rightarrow \infty$ dem Wert 1. Für kleine $p_0 L$ ist also der Einfluß der Fehler von B_β sehr gering und steigt dann mit zunehmendem $p_0 L$ an, so, daß sich bei größeren $p_0 L$ Fehler in B_β prozentual gleich stark in $\ln N$ bemerkbar machen.

Zylinderfeld: Hier sind die Unterschiede zwischen den beiden Polaritäten größer. $q_{B\beta}$ steigt bei Außenkathode von etwa 0,8 für $p_0 r_i \rightarrow 0$ allmählich auf 1 an, ohne sich merklich darüber zu erheben. Für Innenkathode steigt es von etwa 0,25 bei $p_0 r_i \rightarrow 0$ allmählich auf Werte an, die etwas unterhalb 1 liegen. Bei kleinen $p_0 r_i$ ist also der Einfluß der Fehler von B_β bei Innenkathode beträchtlich kleiner als bei Außenkathode.

Damit dürfte gezeigt sein, daß es durchaus sinnvoll ist, trotz der ungenauen Kenntnis des zahlenmäßigen β -Verlaufes und trotz der diesen β anhaftenden prinzipiellen Fehler, die in dieser Arbeit in Angriff genommenen Betrachtungen überhaupt durchzuführen, da sich glücklicherweise die Fehler von β nur relativ wenig auf die sich aus der β -Theorie ergebenden $\ln N$ auswirken. Es soll an dieser Stelle auf eine kleine Ungenauigkeit bei unseren Betrachtungen hingewiesen werden, die darin besteht, daß für unsere β -Funktion nach (8) nicht die auf 0°C reduzierten Werte von A_β und B_β verwendet wurden, die von den hier verwendeten $A_\beta = 1$ und $B_\beta = 650$ etwas abweichen würden. Der Grund dafür ist einfach der, daß sich bei Verwendung der reduzierten A_β und B_β kein ganzzahliger Wert von $\kappa = B_\beta/B_\alpha$ ergeben würde, was für die zahlenmäßige Auswertung von großem Nachteil gewesen wäre. Der durch diese Ungenauigkeit entstehende Fehler liegt aber sicher innerhalb der Meßgenauigkeit von [20], und macht sich in den Ergebnissen wegen des eben geschilderten Verlaufes der β -Einflußzahlen kaum bemerkbar, wie man leicht zahlenmäßig zeigen kann. Jedenfalls machen sich kleinere Fehler von α weit stärker bemerkbar, als die relativ großen Fehler der β .

40. Es liegt nahe, an dieser Stelle einen Einwand gegen die β -EN zu besprechen, der sich auf den zeitlichen Verlauf der Zündung bezieht. Wenn nur eine reine β -EN herrschen würde, so wäre natürlich wegen der kleinen Beweglichkeit der positiven Ionen zu erwarten, daß der Zündvorgang relativ langsam verläuft. In Wirklichkeit wird aber meist beobachtet, daß der Zündvorgang außerordentlich rasch verläuft, so daß hier eine β -EN nicht wesentlich sein kann. Wir haben uns nun bisher ausschließlich mit der statischen Zündung bei der Anfangsspannung befaßt, wo uns der zeitliche Verlauf der eigentlichen Zündung natürlich überhaupt nicht interessiert. Wenn wir aber jetzt diese raschen Zündvorgänge betrachten, so ist folgendes zu beachten:

1. Eine reine β -EN ist in Wirklichkeit nicht realisierbar, da alle Materialien eine gewisse photoelektrische Empfindlichkeit besitzen, und da in jeder Lawine prinzipiell auch Licht erzeugt wird. Bei hinreichend hoher Spannung, und damit hinreichend

großen Primärlawinen N , kann also auf alle Fälle eine Zündung erfolgen, die auf einer γ_K -EN beruht, und die wegen der großen Beweglichkeit der Photonen und Elektronen hinreichend rasch verläuft, um die Beobachtungen damit deuten zu können.

2. Die schnellen Zündvorgänge werden meist bei Spannungen untersucht, die beträchtlich oberhalb der statischen Zündspannung liegen, so daß sie also von vornherein unter Umständen eine γ_K -EN erwarten lassen, besonders wenn man die unter 32. besprochenen qU_a beachtet, die zeigen, daß bei nicht zu kleinen pL und $p r_i$ eine geringe Überspannung genügt, um außerordentlich viel größere Lawinen zu erzeugen, als sie bei der statischen Anfangsspannung auftreten.

3. Bei großen pL und $p r_i$ ist, wie wir gesehen haben, von vornherein mit einer γ_K -EN zu rechnen, während die β -EN überhaupt keine Rolle mehr spielt, so daß die Zündung also auch schon bei der statischen Anfangsspannung relativ rasch verläuft.

Demnach wäre folgendes zu erwarten: In den Parameterbereichen, wo die statische Zündung im wesentlichen auf der β -EN beruht, d. h. also bei kleinen pL und $p r_i$, wird bei Spannungen, die nicht wesentlich größer als U_a sind, die (β)-Zündung relativ langsam verlaufen. Die schnelle γ_K -Zündung wird hier erst bei relativ großen Überspannungen einsetzen, wenn die photoelektrische Empfindlichkeit der Kathode klein genug ist, da in diesem Bereich qU_a relativ klein ist, so daß große Überspannungen nötig sind, um so große Lawinen zu erzeugen, daß die photoelektrische Zündbedingung (3) erfüllt ist, die natürlich in diesem Fall ganz unabhängig von der β -Zündbedingung gilt. Man kann nun im Fall des Zylinderfeldes mit großen r_a/r_i ohne weiteres abschätzen, wie groß die Überspannung sein muß, damit aus einer langsamen β -Zündung eine schnelle γ_K -Zündung wird. Beispielsweise ist in Abb. 1 für $r_a/r_i = 28,5$ der Verlauf von $\ln N$ punktiert eingetragen, der bei rein photoelektrischer EN zu erwarten wäre. Dieser Verlauf ergibt sich einfach aus der linearen Extrapolation der $\ln N(p_0 L)$ -Kurve für kleine $p_0 L$. Aus der Differenz zwischen dieser extrapolierten Kurve und der β -Grenzkurve kann auf die Überspannung geschlossen werden, die nötig ist, um $\ln N$ von der β -Grenzkurve auf diese extrapolierte Kurve für reine γ_K -EN zu erhöhen. Wie man sieht, sind diese Differenzen erst bei sehr kleinen $p_0 r_i$ merklich. Zum Beispiel wäre bei $p_0 r_i \approx 0,1$, $\ln N - \ln N_\beta \approx 5,4 - 4 = 1,4$. Dies sind etwa 35% von $\ln N_\beta$. Damit erhalten wir mittels der zugehörigen Kurve für qU_a Abb. 4, daß an dieser Stelle auch eine ungefähr gleich große Überspannung von 33% der statischen Anfangsspannung nötig wäre, um die schnelle photoelektrische Zündung zu bewirken. Bei größeren $p_0 r_i$ werden diese Überspannungen immer kleiner. Dort, wo die punktierte extrapolierte Kurve in die gemessene Kurve übergeht, d. h. also bei $p_0 r_i \approx 3$, ist die statische Zündspannung bereits rein γ_K -mäßig bedingt, so daß hier also von vornherein eine rasche γ_K -Zündung zu erwarten ist.

Für das homogene Feld sind analoge Betrachtungen nicht mit gleicher Zuverlässigkeit durchführbar, wegen des unter 34. 1. geschilderten Verlaufes der γ_K -EN, im Prinzip werden aber ganz analoge Verhältnisse zu erwarten sein. Für das Studium dieses

Unterschiedes zwischen schneller photoelektrischer und langsamer β -Zündung wird sich also besonders die Gegend in der Nähe der Minimumspannung eignen, da hier bei kleinstem Spannungsaufwand die größten Unterschiede zu erwarten sind. Bei größeren pL werden bedeutend kleinere Unterschiede zu erwarten sein, da hier erstens der Unterschied zwischen $\ln N_\beta$ und $\ln N_\gamma$ rasch abnimmt, und zweitens qU stark ansteigt. Es dürfte sich lohnen, diesem Gedankengang experimentell nachzugehen.

II. Die EN-Verhältnisse bei der Glimmentladung.

41. Der letzte Einwand gegen die β -EN, den wir hier — absichtlich an letzter Stelle — besprechen wollen, ist wohl der am schwersten wiegende, und hat die am weitesten reichenden Konsequenzen. Er gründet sich auf die EN-Verhältnisse bei der Glimmentladung, die ja üblicherweise in der Hauptsache mit dem β_K -Effekt — in unserem Fall der unedlen Gase mit dem β_{KE} -Effekt — gedeutet werden, d. h. mit der EN durch die auf die Kathode treffenden positiven Ionen. Betrachten wir zunächst die E_K/p , die etwa bei der Glimmentladung mit normalem Kathodenfall in H_2 herrschen, so finden wir, daß z. B. bei einem normalen Kathodenfall von $U_K = 310$ V bei Ni-Kathode ein $E_K/p \approx 2 U_K/p L_K = 415$ V/cm Torr auftritt, wenn wir mit einem ungefähr linearen Abfall der Feldstärke auf der Strecke L_K (\approx Abstand des Glimmsaumes von der Kathode) rechnen, wobei $p L_K$ 1,5 Torr cm beträgt [32]. Wir schließen uns dabei ganz an die beim Kathodenfall üblichen Betrachtungen an. Nach den DUBOISschen Versuchen und nach unseren Betrachtungen unter 18. kann also bei diesem E_K/p ein β_{KE} -Effekt noch bei weitem keinen wesentlichen Einfluß auf die EN haben. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, und ganz im Gegensatz zu den bisher in dieser Beziehung herrschenden Ansichten. Es folgt aber zwangsläufig aus unseren Betrachtungen, und wir müssen also jetzt versuchen, die EN-Verhältnisse bei der Glimmentladung ohne den β_{KE} -Effekt zu deuten. Dies scheint nun allerdings ohne weiteres möglich, wie folgender Gedankengang zeigen soll:

Wir berechnen zunächst die nach dem Durchlaufen von $p L_K$ auftretende Lawinengröße N_K , indem wir in (1) den linear abfallenden Feldverlauf (35)

$$E/p = (1 - x/L_K) E_K/p \quad (35)$$

einsetzen, und (1) von $x = 0$ bis $x = L_K$ integrieren. Dann erhalten wir nach einfacher Rechnung mittels (7)

$$\ln N_K = A_\alpha B_\alpha p L_K \left\{ \exp(-B_\alpha p/E_K) / B_\alpha p/E_K + \right. \\ \left. + Ei(-B_\alpha p/E_K) / p/E_K \right\} \quad (36)$$

wobei in der Bezeichnungsweise von JAHNKE-EMDE

$$Ei(-x) = - \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \quad \text{ist.} \quad (36) \quad \text{gibt für die oben}$$

angegebenen Werte von E_K/p und $p L_K$ ein $\ln N_K \approx 3,34$. Wir können nun nachsehen, welche Werte von $\ln N_T$ sich für das homogene Feld aus den gemessenen Zündspannungen $U_a(pL)$ ergeben, für $p_0 L = p_0 L_K$. Aus Abb. 3 entnehmen wir für $p_0 L = 1,4$ ($\equiv 1,5$ reduziert auf 0°C) $\ln N_T = 3,4$ bis $3,8$, also praktisch gleiche Lawinengröße. Für ein homogenes Feld mit

$\gamma_K/p_0 = 443$ und $p_0 L = 1,4$ würde sich aus (1) ergeben $\ln N_H = 5,10$, also ein wesentlich größerer Wert als $\ln N_K = 3,34$. Das heißt also, bei der Glimmentladung treten trotz des inhomogenen Feldes mit innerhalb von L_K praktisch linear auf 0 abfallendem E/p ungefähr gleichgroße Lawinen auf wie bei praktisch reiner β -EN im homogenen Feld bei der Zündspannung. Hier muß also ein zusätzlicher EN-Effekt zur β -EN hinzukommen, der den durch den fallenden Feldverlauf bedingten Verlust an β -EN wettmacht. Nachdem wir nun den β_K -Effekt als unwesentlich ausgeschlossen haben, ist es das nächstliegende, den γ_K -Effekt in diesem Sinn heranzuziehen. Das heißt also: Bei der Glimmentladung würde eine gemischte EN herrschen, die vom β -Effekt einerseits, und vom γ_K -Effekt andererseits bestimmt wird. Wenn dies richtig sein soll, so muß sich für reine γ_K -EN ein $\ln N_\gamma$ ergeben, das größer ist als der mit den Daten der Glimmentladung aus (36) berechnete Wert $\ln N_K = 3,34$, das aber größenordnungsmäßig nicht sehr verschieden sein kann, da ja der γ_K -Effekt einen wesentlichen Beitrag zur EN liefern soll. Wir können nun die Lawinengröße N_γ für rein photoelektrische EN (ohne Absorption des EN-Lichtes) abschätzen, indem wir die in [1] auftretenden $\ln N(p_0 L)$ -Kurven für das Zylinderfeld, und zwar diejenigen, die praktisch ausschließlich auf dem $\gamma_{K\mu}$ -Effekt beruhen, extrapolieren auf $p_0 L \rightarrow 0$. Dann erhalten wir $\ln N_\gamma \approx 5$ bis 7, je nach der photoelektrischen Empfindlichkeit der Kathode. (In Abb. 1 ist eine merkwürdige Extrapolation punktiert als Beispiel eingetragen, das allerdings wegen des logarithmischen Maßstabes für $p_0 L$ in Abb. 1 nicht besonders augenfällig ist.) Da nun die Absorption des EN-Lichtes im Fall der Glimmentladung wegen der kleinen pL_K keine große Rolle spielen wird, können wir zunächst annehmen, daß solche Werte auch beim normalen Kathodenfall auftreten würden, wenn keine β -EN vorhanden wäre. Diese für reine γ_K -EN zu erwartenden $\ln N_\gamma$ -Werte hängen natürlich, wie bereits bemerkt, ab von der photoelektrischen Empfindlichkeit γ_K der Kathode, sie sind nach der photoelektrischen Zündbedingung (3) umgekehrt proportional γ_K . Sie hängen aber außerdem ab von den Anregungsbedingungen, die bei den verschiedenen Feldverläufen und Stromdichten herrschen. Es ist also nicht ohne weiteres möglich, die aus der Koronaentladung im Zylinderfeld ermittelten Werte auf die Glimmentladung mit dem Kathodenfall-Feld zu übertragen. Es ist andererseits aber anzunehmen, daß die Größenordnung der $\ln N_\gamma$ bei den verschiedenen Anregungsbedingungen die gleiche ist. Demnach sind die aus der Extrapolation beim Zylinderfeld gewonnenen $\ln N_\gamma$ -Werte von durchaus plausibler Größe, um damit das beim Kathodenfall-Feld auftretende Defizit der β -EN zu erklären und zu decken.

Damit wäre also gezeigt, daß sehr wahrscheinlich der γ_K -Effekt neben dem β -Effekt als zweite wesentliche EN-Quelle bei der Glimmentladung anzusehen ist. Diese Komponente wäre für die beim Kathodenfall auftretende ausgesprochene Materialabhängigkeit verantwortlich. Auch das sichtbare — oder besser gesagt das nicht absorbiert werdende — Lawinenlicht, das ja bei der Glimmentladung wegen der gegenüber der TOWNSEND-Entladung sehr verschiedenen Anregungsbedingungen unter Umständen eine größere

Rolle spielt als dort, kann natürlich hier einen merklichen Beitrag zur EN liefern. Außerdem können in diesem Fall etwaige metastabile Zustände an der Kathode Elektronen auslösen, und als dritte EN-Quelle neben der β - und der γ_K -EN in Frage kommen. In vielen Fällen wird aber praktisch neben dem β -Effekt nur der γ_K -Effekt wesentlich sein, jedenfalls aber nicht der β_K -Effekt.

Bei der Glimmentladung mit den, verglichen mit der TOWNSEND-Entladung, viel größeren Stromdichten, kann vielleicht auch ein auf dem Rekombinationsleuchten beruhender γ_G -Effekt zur EN beitragen.

Im Rahmen dieser Arbeit kann natürlich nicht auf Einzelheiten eingegangen werden, die sich in großer Zahl aufdrängen, wenn man näher auf dieses interessante Problem eingeht. Bei einer vorläufigen Prüfung der bei der Glimmentladung in unedlen Gasen herrschenden Verhältnisse habe ich aber bisher keine zwingenden Gründe gefunden, die gegen die hier geschilderte Anschauung über die EN bei der Glimmentladung sprechen würden. Wir müssen also schließlich feststellen, daß voraussichtlich der β_K -Effekt unter „normalen“ Verhältnissen bei Gasentladung in unedlen Gasen keine Rolle spielen wird, während der β -Effekt oft den Hauptanteil an der EN hat. Als hauptsächlich zusätzliche EN-Quelle, die aber unter Umständen auch allein ausschlaggebend sein kann, sind die γ_K -Effekte anzusehen.

III. β -Bestimmung bei sehr kleinen E/p .

42. Zum Schluß sei noch auf folgende Möglichkeit hingewiesen, extrem kleine β — wenigstens größenordnungsmäßig — zu bestimmen: Wie wir gesehen haben, ist es unmöglich, den Meßbereich für β mittels der auf Gl. (24) beruhenden Methoden des homogenen Feldes beliebig weit auf kleine β , d. h. auf kleine E/p auszudehnen, da diese Methoden immer durch einen überlagerten γ_K -Effekt gestört werden. Diese bisher der Messung nicht zugänglichen kleinen β -Werte sind nun zwar praktisch nicht besonders interessant, da sie wegen ihrer Kleinheit meist überhaupt keine Rolle spielen gegenüber anderen EN-Effekten. Es wäre aber unter Umständen von prinzipieller Bedeutung, den β -Verlauf bis zu extrem kleinen Werten zu verfolgen. Dazu scheint das Zylinderfeld gewisse Möglichkeiten zu bieten, wo im Fall der Außenkathode — wenigstens in H_2 — offenbar Verhältnisse auftreten können, unter denen die β -EN bis zu viel kleinerem E/p vorherrscht, als das im homogenen Feld prinzipiell möglich ist. Dies beruht darauf, daß im Zylinderfeld bei Außenkathode durch Vergrößerung von r_a/r_i die Absorption des EN-Lichtes vergrößert, und damit der γ_K -Effekt herabgedrückt werden kann. Man wird natürlich auch hier nicht beliebig weit kommen, einerseits wegen des immer vorhandenen Lichtes mit sehr schwacher Absorption, andererseits wegen der Rückdiffusion der Elektronen bei sehr kleinem E_a . Immerhin wird man jedenfalls weiter herunterkommen als im homogenen Feld, allerdings unter Bedingungen, die insofern für eine Messung von β sehr ungünstig sind, als hier prinzipiell immer der ganze Feldbereich E_a/p (≈ 0) bis E_i/p eingeht, der die Auswertung der Meßergebnisse bezüglich β sehr erschwert, und immer nur in komplizierter Weise gemittelte Werte von β

zu erfassen gestattet. Jedenfalls wäre es interessant, die $p r_i$ -Grenzkurve bis zu möglichst großen $p r_i$ zu verfolgen, und damit Anhaltspunkte für den β -Verlauf bei kleinen E/p zu erhalten.

Zusammenfassung.

(Zeichenerklärung vgl. S. 106.)

Ergebnisse. Es wird gezeigt, daß für die Elektronennachlieferung (EN) in „normalen“ Gasentladungen in H_2 — und voraussichtlich in allen unedlen Gasen — hauptsächlich der [indirekte (1.)] β -Effekt und der γ_K -Effekt, nicht aber der β_K -Effekt maßgebend sind. Diese Ergebnisse werden erschlossen aus folgenden Beobachtungen und Rechnungen:

I. TOWNSEND-Entladung (Zündung).

A. Zylinderfeld. Für hinreichend große r_a/r_i gilt ein von TOWNSEND (in etwas anderer Form) angegebenes Ähnlichkeitsgesetz ($p r_i$ -Gesetz), das besagt, daß die Lawinengröße $N(p r_i)$ eine eindeutige Funktion ist, unabhängig von r_a — und damit von E_a/p — und für verschiedene p und r_i (4.). N wird für verschiedene eigene und fremde $U_a(p; r_a, r_i)$ -Meßreihen berechnet aus dem Ansatz $\ln N = \int_{r_i}^{r_a} \alpha dr$ (7.), wobei sich folgendes ergibt:

Außenkathode (7.—12.). Für hinreichend große r_a/r_i liegen alle $N(p_0 r_i)$ praktisch auf ein und derselben, mit $p_0 r_i$ ansteigenden Kurve ($p r_i$ -Grenzkurve). Für kleinere r_a/r_i zweigen die $N(p_0 r_i)$ -Kurven von dieser Grenzkurve ab, und verlaufen flacher als diese, und zwar um so flacher, je kleiner r_a/r_i ist (Abb. 1).

Innenkathode. (13.) Für hinreichend große r_a/r_i liegen alle aus verschiedenen zuverlässigen Messungen gewonnenen $N(p_0 r_i)$ auf ein und derselben Kurve, die unterhalb der Grenzkurve für Außenkathode — und wesentlich flacher als diese — verläuft (Abb. 1).

Die $p r_i$ -Grenzkurve für jede der beiden Polaritäten ist unabhängig von E_a/p , und praktisch unabhängig vom Kathodenmaterial. Die beiden Kurven divergieren stark mit zunehmendem $p_0 r_i$.

Daraus werden folgende Schlüsse gezogen:

Außenkathode (16.). Im Gültigkeitsbereich der $N(p_0 r_i)$ -Grenzkurve können folgende Effekte für die EN keine Rolle spielen: 1. Der von E_a/p abhängige β_{KE} -Effekt. 2. Der von $L = r_a - r_i$ abhängige $\gamma_{K\mu}$ -Effekt. Der stark ansteigende, und von relativ kleinen N ausgehende Verlauf der $N(p_0 r_i)$ -Grenzkurve, sowie ihre geringe Abhängigkeit vom Kathodenmaterial zeigt, daß auch alle diejenigen EN-Effekte ausscheiden (oder wenigstens nur von untergeordneter Bedeutung sein können), die ein $N = \text{const.}$ erwarten ließen, also 3. der β_{K0} -Effekt und 4. der γ_{K0} -Effekt. Als einzige mit der $N(p_0 r_i)$ -Grenzkurve verträgliche EN-Effekte bleiben übrig: 1. Der β -Effekt, 2. der γ_G -Effekt.

Die Rückdiffusion der Elektronen auf die Kathode spielt bei den hier auftretenden E_a/p noch keine Rolle.

Die von der Grenzkurve abzweigenden $N(p_0 r_i)$ -Kurven für kleinere r_a/r_i werden nach [1] durch den $\gamma_{K\mu}$ -Effekt gedeutet, der bei den großen N den β -Effekt stark überwiegt.

Innenkathode (17.). Bei dieser Polarität ist von vornherein zu erwarten, daß für hinreichend große r_a/r_i für alle hier diskutierten EN-Effekte für ein und dasselbe Kathodenmaterial das $p r_i$ -Gesetz gilt (5. b). Die beobachtete Unabhängigkeit der $N(p_0 r_i)$ -Kurve

vom Kathodenmaterial macht es aber sehr wahrscheinlich, daß auch bei dieser Polarität die β_K - und γ_K -Effekte ausscheiden. Der — von relativ kleinen N ausgehende — ansteigende Verlauf der $N(p_0 r_i)$ -Kurve zeigt insbesondere, daß auch bei dieser Polarität diejenigen Effekte, die ein $N = \text{const.}$ erwarten ließen, also der β_{K0} - und der γ_{K0} -Effekt keine wesentliche Rolle spielen können. Es bleiben auch bei dieser Polarität — zunächst *wahrscheinlich* — nur der β und der γ_G -Effekt als wesentliche EN-Quellen übrig.

Polaritätseinfluß (18.). Der Unterschied zwischen der höher liegenden $N(p_0 r_i)$ -Grenzkurve für Außenkathode und der tieferliegenden für Innenkathode nimmt mit zunehmendem $p_0 r_i$, d. h. mit abnehmendem E_i/p (Abb. 2) zu. Daraus ist mit *Sicherheit* zu schließen, daß der Unterschied der Grenzkurven für die beiden Polaritäten nicht darauf beruhen kann, daß bei der Innenkathode mit den relativ großen E_i/p ein β_{KE} -Effekt — oder ein zusätzlicher β_{KE} -Effekt — für die EN wesentlich ist, denn in diesem Fall müßte mit zunehmendem $p r_i$, d. h. mit abnehmendem E_i/p , der Unterschied zwischen den beiden Kurven unbedingt kleiner werden. Das heißt also: Auch bei Innenkathode kann nur der β -Effekt — und zunächst auch der γ_G -Effekt — für die EN wesentlich sein.

Der γ_G -Effekt läßt aber aus geometrischen Gründen einen Polaritätseinfluß mit dem umgekehrten Vorzeichen erwarten (19.), so daß auch er als wesentliche EN-Quelle auszuschließen ist. Damit bleibt als einziger EN-Effekt, der für die $N(p_0 r_i)$ -Grenzkurven wesentlich ist, und zwar bei beiden Polaritäten, der β -Effekt.

β -Zündbedingungen (21.). Wenn diese Deutung richtig ist, so müssen sich die $N(p_0 r_i)$ -Grenzkurven aus β -Zündbedingungen herleiten lassen, die der TOWNSENDSchen Zündbedingung für das homogene Feld analog sind. Die β -Zündbedingungen werden für einen linear mit p/E abfallenden Verlauf von $\ln(\alpha/p)$ und $\ln(\beta/p)$, der für H_2 eine gewisse Näherung darstellt (24.) abgeleitet. Die aus diesen Zündbedingungen gewonnenen theoretischen $N(p_0 r_i)$ -Kurven (Abb. 1) haben qualitativ den gleichen Verlauf wie die aus den Messungen gewonnenen Grenzkurven, insbesondere ist das Vorzeichen des Polaritätseinflusses, und der verschieden steile Anstieg für die beiden Polaritäten richtig. Quantitativ sind beträchtliche Unterschiede zwischen Theorie und „Experiment“ vorhanden, die aber im wesentlichen auf zu grober Näherung (vor allem für β) und auf kleinen prinzipiellen Fehlern in den Grundgleichungen (36.) beruhen.

Das sichtbare Koronalicht (25. u. 26.). dessen Intensität mit zunehmendem p stark abnimmt, wird als „Ionenlicht“ gedeutet, d. h. als mit den β -Prozessen in Zusammenhang stehend (Umladungsleuchten?). Es wird gezeigt, daß die Anzahl der β -Prozesse je α -Prozeß bei konstantem Koronastrom mit zunehmendem p stark abfällt (vgl. P_0/N Abb. 2).

B. Homogenes Feld. Es wird zunächst gezeigt, daß die aus der TOWNSENDSchen Zündbedingung berechneten theoretischen $N(p_0 L)$ -Kurven (29.) für den Nahdurchschlag qualitativ in ähnlicher Weise mit dem „Experiment“ übereinstimmen, wie die theoretischen β -Kurven im Zylinderfeld (30., Abb. 3) nachdem der β_K -Effekt bis zu $E/p \approx 3000$ und der γ_G -Effekt durch die Betrachtungen im Zylinderfeld als für die

unwesentlich erkannt sind (18.), ist daraus zu schließen, daß der Nahdurchschlag im wesentlichen am β -Effekt als EN-Quelle beherrscht wird. Charakteristische Einzelheiten der β -Theorie (Asymptote der N und E/p -Kurven bei $p_0 L > 0$ (Abb. 2), linearer Anstieg von N ($p_0 L$) für kleine $p_0 L$ (Abb. 3) werden experimentell bestätigt gefunden (30. u. 31.). Mit dem schwachen Einfluß des γ_K -Effektes ist im homogenen Feld — außer bei ganz kleinen pL und N — immer zu rechnen, wegen der gegenüber Außenmethode im Zylinderfeld prinzipiell beschränkten Absorption — besonders bei γ_K -empfindlichen Kathoden. Beim Weitdurchschlag mit seinen großen Lawinen und damit Photonenlawinen N^* — treten γ_K -Effekte mehr und mehr in den Vordergrund gegenüber β -EN, die hier wegen der kleinen E/p (Abb. 2) schwächer und schwächer wird. Die γ_K -EN im homogenen Feld ist aber wesentlich komplizierter als im inhomogenen Zylinderfeld, wegen der im homogenen Feld zu erwartenden selektiven Anregungsbedingungen, die — zusammen mit den Besonderheiten der γ_K (λ) für die verschiedenen Kathodenmaterialien und Wellenlängen λ — sehr verschiedene N ($p_0 L$)-Kurven für die verschiedenen Meßreihen erwarten lassen. In diesem Sinn werden die stark voneinander weichenden Kurven aus den Meßreihen der verschiedenen Autoren gedeutet (34.).

Am Beispiel des N_2 wird gezeigt, daß sehr wahrscheinlich die EN-Verhältnisse bei allen unedlen Gasen ähnlich sind wie bei H_2 , sie sind nur wesentlich komplizierter, z. B. wegen der kleineren Beweglichkeit der Ionen, wegen der komplizierteren Anregungsverhältnisse, wegen der verschiedenen Absorptionsverhältnisse für das Lawinenlicht, wegen Elektronenanlagerung u. dgl. (35.).

II. Kathodenfall (Glimmentladung).

(41.) Die beim normalen Kathodenfall auftretenden kleinen E_K/p (300 bis 600) schließen nach dem bisherigen den β_{KE} -Effekt als wesentliche EN-Quelle vollkommen aus. Hier ist sehr wahrscheinlich mit der gemischten β - γ_K -EN zu rechnen, wobei der β -Anteil für die hier beobachtete Abhängigkeit des Kathodenfalles vom Kathodenmaterial verantwortlich ist. Die Lawinengröße N_K für den Feldverlauf des normalen Kathodenfalles wird berechnet. Sie ist wesentlich kleiner als bei reiner β -EN zu erwarten wäre. Die Lawinengröße für reine γ_K -EN wird aus dem beim Zylinderfeld für Außenkathode herrschenden Verhältnissen durch Extrapolation der N ($p_0 L$)-Kurven für $pL \rightarrow 0$ abgeschätzt, und als merklich größer als die N_K gefunden. Damit ist gezeigt, daß die aus den bisherigen Betrachtungen zwangsläufig folgende Deutung der EN beim Kathodenfall als gemischte β - γ_K -EN jedenfalls nicht von vornherein unmöglich ist. Stichhaltige Gründe gegen diese Deutung scheinen nicht vorzuliegen.

III. Fehlerbetrachtungen und Kritik.

1. Verunreinigungen des Gases (37.). Nach den Versuchen von HALE [12], der einen von dem hier verwendeten sehr verschiedenen α/p -Verlauf findet, kann er jede Spur von Hg vermeidet, ist zu schließen, daß wahrscheinlich bei allen hier verwendeten Messungen spurenweise Hg vorhanden war. Sollte sich dieser Schluß bestätigen, so gelten die in dieser

Arbeit (und wohl auch die in [1]) gemachten quantitativen Aussagen nur für den in dieser Weise verunreinigten H_2 . Die qualitativen Schlüsse werden dadurch wahrscheinlich aber nicht betroffen. (Schlüsse, die sich auf die Abwesenheit metastabiler Zustände beziehen, treten in dieser Arbeit nicht auf.)

2. Es werden die „Einflußzahlen“ q_x einer Größe x auf $\ln N$ abgeleitet, wobei $q_x = \frac{\partial (\ln N)}{\partial x} \cdot \frac{x}{\ln N} =$ prozentuale Änderung von $\ln N$ geteilt durch prozentuale Änderung von x .

$x = U_a$ (32.). Im homogenen Feld steigt der Einfluß der Fehler von U_a auf $\ln N$ von 0 bei $pL \rightarrow 0$ allmählich an auf bis zu etwa 5, bei $p_0 L \approx 300$ (Abb. 4). Das heißt also, bei großen pL spielen Fehler in der U_a -Messung eine überragende Rolle für die aus U_a berechneten N . Umgekehrt folgt daraus, daß große Änderungen von N (der physikalisch als primär anzusehenden Größe) relativ sehr kleine Änderungen von U_a bewirken. Dieser Umstand macht quantitative Aussagen über die EN-Verhältnisse bei großen pL sehr unsicher und erschwert die Deutung der Versuchsergebnisse erheblich. Er ist — zusammen mit den anderen Einflußzahlen — verantwortlich für viele in der Literatur auftretende Diskrepanzen in diesem pL -Bereich. (Direkte Messung von N wäre sehr erwünscht.)

Beim Zylinderfeld liegen die Verhältnisse ähnlich, nur bleibt hier für $p r_i \rightarrow 0$ das Gewicht 1 des Einflusses der Fehler von U_a auf $\ln N$ bestehen (Abb. 4).

$x = p_0; = p_0 L; = L$ (32.). Diese Einflußzahlen werden beim homogenen Feld $\rightarrow 1$ für $pL \rightarrow 0$, sie gehen mit zunehmendem pL durch 0 und kehren ihr Vorzeichen um. Bei größeren pL sind sie — absolut genommen — um 1 kleiner als für $x = U_a$. Der Einfluß der Fehler in der Druck- und Schlagweitmessung ist also bei größeren pL auch sehr beträchtlich. Dies ist besonders bemerkenswert wegen der meist fehlenden oder ungenauen Temperaturangaben der verschiedenen Autoren, die sich also bei größeren pL sehr störend bemerkbar machen können.

Beim Zylinderfeld ist der Hauptunterschied gegenüber dem homogenen Feld der, daß diese Einflußzahlen für $p r_i \rightarrow 0$ zu 0 werden, um dann in ähnlicher Weise negativ anzusteigen wie beim homogenen Feld.

$x = A_\alpha$ (38.). Fehler in der für unsere Rechnungen verwendeten Konstanten A_α in $\alpha/p = A_\alpha \exp(-B_\alpha p/E)$ gehen sowohl beim homogenen Feld als auch beim Zylinderfeld mit dem Gewicht 1 ein, unabhängig von pL und $p r_i$.

$x = B_\alpha$ (38.). Fehler von B_α wirken sich sowohl beim homogenen Feld, als auch beim Zylinderfeld — abgesehen vom Vorzeichen — in gleicher Weise aus wie Fehler von U_a .

$x = A_\beta, x = B_\beta$ (39.). Die entsprechenden Einflußzahlen der A_β und B_β aus dem für die β -Zündbedingungen zugrunde gelegten $\beta/p = A_\beta \exp(-B_\beta p/E)$ sind nicht mehr durch partielle Differentiation zu gewinnen, wie bisher, sondern durch totale. Sie steigen nirgends zu den auffallend großen Werten der entsprechenden α -Einflußzahlen an, sondern sind zum Teil auffallend klein (Einzelheiten vgl. Abb. 4). Dies ist einer der Gründe, warum die theoretischen N -Kurven aus der β -Zündtheorie trotz der unsicheren zahlenmäßigen Unterlagen für β und der in der bisherigen Form dieser Theorie enthaltenen kleinen

prinzipiellen Fehler, die Verhältnisse einigermaßen richtig wiedergeben.

3. *Prinzipielle Fehler in den verwendeten Ansätzen.* Bei der Berechnung von N für das Zylinderfeld werden die streng nur für das homogene Feld geltenden α und β [nach Gl. (7) u. (8)] verwendet. An anderer Stelle [11] werden die dadurch zu erwartenden Fehler abgeschätzt und es wird gefunden, daß sie voraussichtlich für unsere qualitativen Betrachtungen keine Bedeutung haben. Aber auch in den für das homogene Feld verwendeten Ansätzen stecken prinzipielle Fehler (Integrationsgrenzen). Auch diese werden in [11] abgeschätzt. Sie sind zum Teil für die Abweichungen zwischen der β -Zündtheorie und dem Experiment verantwortlich (36.). Derartige Fehler stecken auch in der der β -Messung zugrunde liegenden Gleichung, so daß auch die gemessenen β schon etwas gefälscht sind.

4. *Der zeitliche Verlauf der Zündvorgänge (40.).* Die beobachteten Zündvorgänge verlaufen meist wesentlich rascher als nach der β -Theorie — wegen der kleinen Beweglichkeit der Ionen — zu erwarten wäre. Es wird aber gezeigt, daß in den meisten Fällen eine kleine Überspannung über die statische Zündspannung genügt, um aus der langsamen (statischen) β -Zündung eine rasche γ_K -Zündung zu machen.

Messung extrem kleiner β (42.). Das Zylinderfeld mit Außenkathode, wo wegen der sehr großen r_a , die hier anwendbar sind, die Absorption des EN-Lichtes fast beliebig groß gemacht werden kann, bietet eine Möglichkeit, den für β -Messungen störenden Einfluß der $\gamma_{K\mu}$ -EN weitgehend auszuschalten, und dadurch die reine β -EN bis zu viel kleineren E/p messend zu verfolgen, als das im homogenen Feld prinzipiell möglich ist.

Anhang: Ableitung von P_g für das homogene Feld.

$N_x - 1 = e^{\alpha x} - 1$ = Gesamtzahl der positiven Ionen, die ein von $x = 0$ (Kathode) ausgehendes Elektron auf seinem Weg bis x allein durch α -Prozesse erzeugt (direkt und indirekt).

$P_x - 1 = e^{\beta x} - 1$ = Gesamtzahl der Elektronen, die ein von x ausgehendes Ion auf seinem Weg bis $x = 0$ (Kathode) allein durch β -Prozesse erzeugt. $\frac{\partial(N_x - 1)}{\partial x} dx = \alpha e^{\alpha x} dx$ = Gesamtzahl der Ionen, die sich zwischen $x \rightarrow dx$ befinden unmittelbar nachdem eine Lawine N durchgelaufen ist.

$dP_g = \alpha e^{\alpha x} dx (e^{\beta x} - 1)$ = Zahl der Elektronen, die von den zwischen $x \rightarrow dx$ befindlichen Ionen auf deren Weg zur Kathode allein durch β -Prozesse erzeugt werden. Durch Integration von $x = 0$ bis $x = L$ wird:

$P_g = (e^{(\alpha + \beta)L} - 1) \alpha / (\alpha + \beta) - e^{\alpha L} + 1$ = Gesamtzahl der Elektronen, die sämtliche $N - 1$ Ionen einer Lawine allein durch β -Prozesse auf ihrem Weg zur Kathode erzeugen.
 $P_g \approx N(P - 1)$ für $\beta \ll \alpha$.

Literatur. [1] FETZ, H. u. G. MEDICUS: Z. angew. Phys. 1, 19 (1947). — [2] MEDICUS, G.: Z. techn. Phys. 14, 30 (1933). — [3] LOEB, L. B.: Rev. mod. Phys. 8, 267 (1936). — [4] BEECK, O.: Z. Phys. 35, 36 (1934); 76, 799 (1932). — [5] SCHUMANN, W. O.: Elektrische Durchbruchfeldstärken in Gasen. Berlin: Springer 1923. — [6] DAUBENSPECK, O. Arch. Elektrotechn. 30, 581 (1936). — [7] SCHÖFER, R.: Z. Phys. 110, 21 (1938). — [8] BRUCE, J. H.: Phil. Mag. 1, 476 (1930). — [9] WERNER, S.: Z. Phys. 90, 389 (1934). — [10] FUCKS, W. u. F. KETTEL: Z. Phys. 116, 657 (1940). — [11] MEDICUS, G.: (Erscheint in dieser Z.). — [12] HALD, D. H.: Phys. Rev. 55, 815 (1939). — [13] RAETHER, H.: Z. Phys. 110, 611 (1938). — [14] FINKELNBURG, W.: Phys. Z. 31, 1 (1930). — [15] CARR, W. R.: Phil. Trans. roy. Soc. Lond. 201, 403 (1903). — [16] FREY, B.: Ann. Phys. 85, 381 (1928). — [17] TOWNSEND, J. S. and H. E. HURST: Phil. Mag. 8, 738 (1904). — [18] DUBOIS, E.: C. R. Paris 172, 224 (1921); 175, 974 (1922). — [19] LEE, F. W. and B. KURZMEYER: J. Amer. Inst. electr. Engng. 44, 16 (1925). — [20] TOWNSEND, J. S. and F. L. JONES: Phil. Mag. 15, 28 (1933). — [21] JODLBAUER, A.: Z. Phys. 92, 116 (1934). — [22] EHRENKRANZ, F.: Phys. Rev. 55, 219 (1939). — [23] HUNLEY, L. G. H.: Phil. Mag. 10, 185 (1930). — [24] MASCHKE, K.: Arch. Elektrotechn. 26, 587 (1932). — [25] POSIN, D. Q. Phys. Rev. 47, 258 (1935) (auch bei [3]). — [26] KNESER, H. O. Ergebn. exakt. Naturw. 8, 229 (1929). — [27] KRUTHOF, A. A. u. F. M. PENNING: Physica, Haag 3, 530 (1936); 4, 445 (1937); 1, 519 (1940). — [28] PENNING, F. M.: Z. Phys. 46, 341 (1928); 57, 723 (1929); 72, 338 (1931). — [29] GÜNTHER-SCHULZE, A. u. F. KELLER: Z. Phys. 72, 1, 8, 28 (1931). — [30] KAPZOV, N.: Phys. Z. Sowjet. 11, 95 (1937). — [31] AYRES, T. R.: Phil. Mag. 45, 353 (1923). — [32] DOSSE, J. u. G. MIERDEL: Der elektrische Strom im Hochvacuum und in Gasen. Leipzig: S. Hirzel 1947.

Über die Verwendung des Wechselstrom-Kohlebogens zur quantitativen Spektralanalyse.

Von F. ROST, Bayrischzell.

(Eingegangen am 27. Februar 1948.)

Einleitung.

Für die Spektralanalyse mehr oder weniger schmelzbarer, meist nicht leitender Substanzen — Erze, Mineralien und Gesteine — ist am Mineralogischen Institut der Universität Göttingen durch V. M. GOLDSCHMIDT und Mitarbeiter, vor allem R. MANNKOPFF und CL. PETERS [1], [2], [3] (weitere Literatur bei [4]) eine universell anwendbare Methode ausgearbeitet worden, die „Göttinger Kohlebogen-Methode“. Die zu analysierende Substanz wird hierbei aus einer Bohrung der Kathode im Gleichstrombogen verdampft und angeregt; die in der Glühlichtschicht vor der Kathode nachgewiesene Anreicherung verbürgt eine hohe Nachweisempfindlichkeit und die Stabilität der Entladung eine ausreichende Genauigkeit zur quantitativen Analyse. Die Genauigkeit erreicht nach Angaben von E. PREUSS [4] bei Gehaltsbestimmungen unter Verwendung homologer Linien bis zu $\pm 6\%$ (mittlerer quadratischer Fehler nach H. KAISER [5]).

Während durch die genannten Arbeiten des Göttinger Instituts und zusammenfassend durch W. ROLLWAGEN [6] die physikalischen Erscheinungen der Gleichstrombogenentladung in ihrer Bedeutung für die Spektralanalyse weitgehend erklärt sind, hat die technische Wechselstrom nur als Abreibbogen nach dem PFILSTICKER-Verfahren eine zunehmende Verwendung gefunden, wie die Arbeiten von I. KOSBAHN [7] und K. GAULRAFF [8] und die vergleichenden Untersuchungen an Abreibbögen von H. KAISER und M. SOHM [9] zeigen.

Da für die spektrographische Bestimmung von Verunreinigungen in technischen Karbiden und deren Ausgangsmaterialien der Dauerbogen zwischen Kohleelektroden nach der oben beschriebenen Göttinger Methode am meisten Erfolg versprach und als Stromquelle nur technischer Wechselstrom zur Verfügung stand, wurde dessen Eignung zur quantitativen Spektralanalyse in vorliegender Arbeit einer praktischen Prüfung unterzogen. Erfahrungsgemäß ist es möglich

nen Wechselstromdauerbogen zwischen Kohleelektroden ohne besondere Hilfsmittel stabil brennen zu lassen, da die Temperatur des Bogensystems in den kurzen Strompausen genügend hoch bleibt, um das Wiederzünden nach der Stromumkehr zu ermöglichen.

Bei geringer Bogenbrennlänge von 2–3 mm zwischen Kohleelektroden (5 mm \varnothing) ist es nicht notwendig, den Bogen durch Überlagerung mit einem Strom hoher Frequenz und höherer Spannung zu aktivieren, wie N. S. SWENTITZKI [10] angibt oder den Raum zwischen den Elektroden durch U. V.-Strahlung leitend zu machen. Grundsätzlich mußte die hier beschriebene Methode des Wechselstromkohlebogens auf die Verstärkung und Stabilität der Kathodenglimmschicht [1] verzichten. Arbeiten von J. F. HASLER [11] und dem Verfasser [12] zeigen jedoch, daß beispielsweise durch wesentliche Erhöhung der Materialkonzentration im Bogen (Gleichstrom) unter den besonderen Bedingungen des „Rateten“- und „Sprüh“-Bogens auch ohne Ausbildung der Kathodenglimmschicht eine Genauigkeit von $\pm 10\%$, günstigstenfalls [11] bis zu $\pm 2,3\%$ erreicht werden kann.

Nimmt man den Wechselstrombogen über seine ganze Brennlänge von 2,5 mm (220 V, 6 A) durch vergrößerte, direkte Abbildung auf den Spektrophosphenspalt auf, ziehen erwartungsgemäß die Spektrallinien aller anwesenden Elemente auch bei geringer Konzentration mit gleicher Stärke von Elektrode zu Elektrode durch, deren Ränder das Spektralbild begrenzen. Eine nur unwesentliche Verstärkung in der Nähe der Elektroden, die bezeichnenderweise alle zur Bestimmung gelangten Elemente zeigen (Fe, Ca, Mg, Al, Ti), führt der Verfasser nicht auf eine Anreicherung vor den Elektroden, sondern darauf zurück, daß durch das auf die Platte fallende streuende Kontinuum der glühenden Elektroden die Linien eine Verstärkung in Elektrodennähe erfahren.

Die Untersuchungen von H. KAISER und M. OHM [9] über die verschiedenen Arten der Abreißbögen zeigen, daß in dem mit Wechselstrom betriebenen PFEILSTICKER-Abreißbogen die Funkenlinien für manche Metalle, wie Pt und vor allem Zn entsprechend der höheren Anfangsionisation bei der Bogenentladung mit Wechselstrom eine Verstärkung zeigen. Das bedeutet, daß der Anregungswert, der durch Vergleich der Linienintensität

$$A_W = \log \frac{\lambda_{II}}{\lambda_I}$$

erhalten wird, beim Wechselstrombogen nach PFEILSTICKER höher liegt als bei Gleichstrom. Im hier untersuchten Fall des Dauerbogens konnte für Ti ebenfalls ein höherer Anregungswert für den Wechselstrombogen festgestellt werden. Die Linie Ti_{II} = 3387,83 wird hier intensitätsgleich der Ti_I -Linie = 3354,63, bei Gleichstrom jedoch der deutlich schwächeren Ti_I -Linie λ = 3385,95. Nach Angaben von KAYSER-RITSCHL [13] sind die betreffenden Intensitäten für die Ti_I -Linien mit 60 und 40 angegeben¹.

¹ Die betreffenden Spektralaufnahmen wurden zu Vergleichszwecken später mit dem Gleichstrombogen wiederholt. Die Intensitätsbestimmungen erfolgten visuell. Die Aufnahmen wurden mit Silikatmischungen durchgeführt, denen Fe_2O_3 mit 0,1 und 1,0% beigemischt war, und die im Falle des Eisens 10% Fe_2O_3 enthielten.

Für Eisen ließ sich jedoch kein Unterschied des Anregungswertes erkennen; das Intensitätsverhältnis

$$\frac{Fe_{II} \lambda = 2746,48}{Fe_I \lambda = 2744,07} \quad \text{und} \quad \frac{Fe_{II} \lambda = 2384,39}{Fe_I \lambda = 2389,97}$$

ist für Wechselstrom und Gleichstrom nach visueller Bestimmung gleich. Die Ursache kann in dem hohen Eisengehalt liegen (10% Fe_2O_3), ohne daß sich der Verfasser auf diese Erklärung festlegen möchte.

Im folgenden soll in drei praktischen Bestimmungsmethoden die Eignung des Wechselstromdauerbogens zur quantitativen Spektralanalyse gezeigt werden.

Bestimmung von Al, Ca, Fe, Mg und Ti in Quarzsand.

Bei der Bestimmung der so allgemein verbreiteten genannten Elemente in Quarzsand ist besonders darauf zu achten, daß jede Einschleppung bei Vorbereitung und Ausführung der Analyse vermieden wird. Die chemische Vorbereitung der Analysenprobe vergrößert die Gefahr einer äußeren Verunreinigung, die W. GERLACH und W. GERLACH ([14], S. 162) für Ca und Mg hervorheben und die A. SCHLEGEL [15] bei der Bestimmung von Eisen in Glas und dessen Ausgangsmaterialien durch Kontrolle der chemischen Aufschlußreagenzien auszuschalten sucht. Da durch den Aufschluß bis zu 50% des zu bestimmenden Eisengehaltes als äußere Verunreinigung in den Analysengang gelangt, ist nach H. SCHLEGELS eigenen Worten „eine scharfe Aussage über die absolute Richtigkeit der erhaltenen Analysenergebnisse nicht möglich“. Bei konstantem Blindwert der Verunreinigung könnte nach zwei von A. GATTERER [16] angegebenen Methoden trotzdem eine ausreichend genaue Bestimmung durchgeführt werden, was aber längere spektrographische Vorarbeiten notwendig macht. Auch durch Verwendung nicht spektralreinen Elektrodenmaterials kann ein zusätzlicher Fehler in die Analyse gelangen. F. GILARD, L. DUBRUL und F. JAMAR [17] können daher bei der Bestimmung von Eisen in Quarzsand bei Verwendung von Kupferelektroden nur eine untere Nachweisbarkeitsgrenze von 0,1% Fe_2O_3 erreichen.

Die Verwendung von reinsten Spektralkohlen als Elektrodenmaterial (Gebr. Ruhstrat Göttingen) schaltete den zuletzt genannten Fehler praktisch völlig aus; es wurde ferner jede chemische Vorbehandlung der Probe unterlassen. Die feingepulverte Analysesubstanz wurde mit einem Platinspatel in die Bohrung einer Kohlenelektrode — 1,3 mm \varnothing , 2 mm tief — gefüllt und mit einem Stahlstift festgepreßt. Als obere Gegenelektrode wurde eine plangeschliffene Spektralkohle desselben Durchmessers von 5 mm in das Bogenstativ gespannt. Nach genauer Justierung wurde der Bogen durch Berührung der beiden Elektroden gezündet und auf die günstige Brennlänge von 2,5 mm auseinandergezogen (6 A, 220 V). Nach zweifach vergrößerter Abbildung auf eine Zwischenblende, die die Elektroden ausblendete, wurde der Bogen zur gleichmäßigen Spaltausleuchtung im Prisma des Spektrographen abgebildet. Der Spektrograph war ein serienmäßiger Qu. 24 von Zeiß. Bei einer Brenndauer von 5 Min. war die gesamte Analysesubstanz aus der Kohle verdampft; die Aufnahme auf ein Spektrum summierte zeitlich verschiedene Verdampfung der vorhandenen Elemente und

Schwankungen des Bogens und der Anregungsbedingungen. Durch Verwendung eines auf die Spaltlinse des Spektrographen aufgedampften Platinstufenfilters (100, 20 und 4% Durchlässigkeit) wurde die Schwierigkeit der Linienarmut des Grundelementes Si behoben, gleichzeitig konnte bei der photometrischen Auswertung das Zweilinienv erfahren von G. SCHEIBE und A. SCHÖNTAG [18], [19] zur Gehaltsbestimmung herangezogen werden.

Die zur Aufstellung der Haupteichkurve nötigen Eichmischungen wurden durch sorgfältige Beimischung der Oxyde der nachzuweisenden Elemente zu reinstem Bergkristallpulver in bekannten Konzentrationsintervallen hergestellt. In Tabelle 1 sind wesentliche Daten des Analysenverfahrens für die einzelnen Elemente zusammengestellt:

Tabelle 1. Bezugslinie des Si: I 2987,65 ÅE, Spaltbreite des Sp.: 0,05 mm.

	Analysenlinie	Untere quantitative Grenze und Analysenbereich	Genauigkeit %
Al	I 3082,16	0,02 — 3% Al_2O_3	± 11
Ca	I 3933,67	0,01 — 0,1% CaO	—
Fe	3020,5/64 + 3021,07	0,005 — 0,6% Fe_2O_3	$\pm 12,5$
Mg	I 2852,12	0,003 — 1% MgO	± 15
Ti	II 3234,52	0,001 — 0,1% TiO_2	± 12

Der Analysenbereich ist nach oben ohne weiteres durch Verwendung anderer Spektrallinien zu erweitern, nach unten ist eine halbquantitative Gehaltschätzung um annähernd eine halbe Zehnerpotenz möglich.

Bestimmung von Al, Ca, Fe, Mg, Si und Ti in Pechkoks.

Auf dem gleichen Grundsatz — Methode mit einfachen Mitteln — wurde ferner die Bestimmung der Verunreinigungen in technischem Pechkoks ausgearbeitet. Das Fehlen von Bezugslinien der Grundsubstanz erforderte die Verwendung eines geeigneten Vergleichselementes nach der Substitutionsmethode von W. GERLACH und E. SCHWEITZER [20]. Am besten eignete sich nach verschiedenen Vorversuchen das Vanadium, das als V_2O_5 (in 10facher Verdünnung mit gepulverter Spektalkohle) der Analysensubstanz und den Eichproben im Gewichtsverhältnis 1:1 beigemischt wurde. Die Aufstellung der Haupteichkurve und photometrische Auswertung der Spektralaufnahmen wurde in ähnlicher Weise wie bei dem vorigen Verfahren vorgenommen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Spektrographenspaltbreite 0,03 mm.

	Analysenlinie	Vergleichs- linie des V	Untere quantitative Grenze und Analysenbereich	Genauigkeit %
Al	I 3961,53	F 3951,96	0,05 — 0,64% Al_2O_3	± 20
Ca	I 3968,47	F 3951,96	0,02 — 1% CaO	± 20
Fe	II 2739,32	I 2731,35	0,05 — 2% Fe_2O_3	± 25
Mg	II 2795,54	I 2731,35	0,005 — 0,15% MgO	± 40
Si	I 2881,59	F 2882,51	0,1 — 4,8% SiO_2	± 20
Ti	II 3349,32	3355	0,005 — 0,05% TiO_2	± 25

Der gegenüber den Gehaltsbestimmungen in Quarzsand erhöhte Analysenfehler war vor allem auf die schwierige Vermischung des V_2O_5 mit dem Spektalkohlepulver zurückzuführen, da die weiche Spektalkohle beim Verreiben in der Achatschale leicht zum Schmieren neigt. In der Kohlebohrung von 1,3 mm \varnothing und 2 mm Tiefe kamen etwa 6 mg Substanz

zur Analyse, daher wirkt sich die ungleichmäßige Mischung als Vergrößerung des Fehlers der Einzelanalyse aus. Ein Vergleich der aus 5 Parallelbestimmungen erhaltenen Ergebnisse der Spektralanalyse mit der chemischen Analyse zeigt für einzelne Elemente eine gute Übereinstimmung. Die Abweichungen der Spektralanalyse von der chemischen können in äußeren Verunreinigungen beruhen, denen die chemische Analyse bei so geringen Gehalten mehr ausgesetzt ist als die Spektralanalyse.

Analysenergebnisse für eine Pechkoksanalyse

	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	TiO
spektrographisch	0,04	0,1	0,14	0,014	0,54	0,00
chemisch	0,07	0,104	0,221	0,017	0,544	0,00

Durch Wahl geeigneter anderer Analysenlinien kann der Analysenbereich ebenfalls vor allem nach oben erweitert werden.

Bestimmung von Molybdän in Bor.

Als dritte Aufgabe war der spektralanalytische Nachweis von Mo in 2 Proben von elementarem Bor zu erbringen und eine quantitative Bestimmungsmethode auszuarbeiten. Die Analysen mußten mit Proben von je etwa 25 mg durchgeführt werden. Als Grundsubstanz zur Herstellung der Eichmischungen wurde technisches Borkarbid genommen; eine Gleichsetzung der beiden Grundsubstanzen B und B_4 wurde insofern vorausgesetzt, als durch Verwendung von Kohlelektroden ein Überschuß an C vorlag. Ferner hatten Vorversuche in beiden Fällen identische Abbrandverhältnisse der Elektroden, Verdampfungszeiten und Schwärzungen der Spektralaufnahmen erwiesen. Da es sich nur um sehr geringe Mo-Gehalte handeln konnte, wurde in diesem Fall der Bogen direkt auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Durch die nicht vollständige Ausblendung der glühenden Elektroden mußte dabei allerdings eine starke Untergrundschwärzung mit in Kauf genommen werden, die sich aus dem Kontinuum der Elektroden, den Cyanbanden des Kohlebogens und dem gerade im Gebiet der Hauptanalysenlinie des Mo liegenden sog. „Borsäurekontinuum“ [21] zusammensetzt. Ein Brennen des Bogens im Natriumdampf — mit Natriumsalz getränkte Elektroden — ergab eine zu geringe Nachweisempfindlichkeit von nur 0,02%. Der Grund hierfür ist in der hohen Siedetemperatur und auch Anregungsspannung des Mo zu suchen. Um die Verdampfungszeit des Mo während des Bogenbrandes kontrollieren zu können, wurde von verschiedenen Eichmischungen Fahr-spektrogramme durch synchronisierten Kasettenvorschub während der Aufnahme gemacht. In den ersten 3 Min. verdampfte übereinstimmend in allen Spektrogrammen die an Verunreinigungen anwesenden Elemente Al, Ca und Mg, etwas längere Verdampfungszeiten haben Si und Fe, die nach etwa 4 Min. aus dem Spektrum verschwunden sind. Kurze Zeit danach verdampft schließlich auf einmal die Hauptmenge des Bor; der Bogen brennt dabei unruhig und teilweise unter Zischerscheinungen. Während der folgenden Minute gelangt das Mo zur Verdampfung und Anregung, zugleich mit dem als Verunreinigung anwesenden Ti. Bei höheren, über 0,05% liegenden Mo-Gehalten erscheint die Analysenlinie des Mo während der ganzen Aufnahmezeit, hat aber immer nach 4½ Min. e

gesprochenes Maximum, das sich bei den verschiedenen Gehaltsstufen deutlich in der Schwärzung unterscheidet. Die Analysenaufnahme wurde daher durchgeführt, daß nach 4 Min. Vorbrennzeit der gen 2 Min. lang aufgenommen wurde, um eine starke Untergrundschwärzung zu vermeiden.

Das Fehlen einer geeigneten Bezugslinie des Bor-Grundsubstanz brachte zusammen mit der zeitlich auseinanderliegenden Verdampfungszeit die Notwendigkeit mit sich, zur quantitativen Gehaltsbestimmung die Analysenlinie des Mo (3170,34 AE) mit dem nachbarten Untergrund zu vergleichen. Die hierbei erreichte Genauigkeit betrug in den Grenzen von 0,03 bis 0,1 % Mo \pm 35%, was jedoch für den genannten Zweck ausreichend war. Die auch für eine Bogenanalyse großen Fehlerwerte liegen nicht an der Verwendung des Wechselstroms. Zum Vergleich herangezogene frühere Aufnahmen im Gleichstrombogen (unreinigungen im Borkarbid) zeigen, daß die im Bogen anwesenden Borverbindungen ungewöhnlich schwankende Anregungsbedingungen hervorrufen. Daraus kommt, daß die Auswertung durch Photometrierung der Mo-Linie gegen den Untergrund erfolgte und wegen der starken Gesamtschwärzung des Spektrums bereits im oberen gekrümmten Teil der Schwärzungskurve vorgenommen werden mußte. A. GATTERER [16] weist in diesem Zusammenhang auf die Verwendung des Photometerlichts an den dichten geschwärtzten Silberteilen des Spektrums hin, die den Photometrierfehler vergrößert.

Die mit der genannten Methode erhaltenen Ergebnisse betrugen für die 2 Proben 0,0045 und 0,03 % Mo.

Zusammenfassung.

Es wurden drei einfache spektrographische Analysenverfahren im Wechselstromdauerbogen zwischen Kohleelektroden beschrieben:

Bestimmung von Al, Ca, Fe, Mg und Ti in Quarzsand
Al, Ca, Fe, Mg, Si und Ti in Pechkoks
Mo in elementarem Bor.

Als Stromquelle für die Bogenanregung wurde technischer Wechselstrom von 50 Perioden (220 V, Stromstärke 6 A) angewendet, der sich nach den hier gemachten Erfahrungen für die Bogenanalyse in befriedigendem Maße eignet. Die erreichten Genauigkeiten halten sich in den für die Spektralanalysen üblichen Grenzen und konnten hier im günstigsten Fall mit \pm 11% ermittelt werden.

Unterschiede in der praktischen Handhabung des Wechselstroms gegenüber dem Gleichstrom bestehen in der geringen Bogenlänge von höchstens 3 mm und der durch Fehlen der Glimmschichtverstärkung verringerten Nachweisempfindlichkeit bei kleinsten Spuren.

Literatur. [1] MANNKOPFF, R.: Z. Phys. **70**, 444 (1931). — [2] MANNKOPFF, R.: Z. Phys. **76**, 396 (1932). — [3] MANNKOPFF, R.: Z. Phys. **86**, 161 (1933). — [4] PREUSS, E.: Z. angew. Mineral. **1**, 167 (1938). — [5] KAISER, H.: Z. techn. Phys. **17**, 219 (1936). — [6] ROLLWAGEN, W.: Spectrochim. Acta **1**, 66 (1941). — [7] KOSBAHN, I.: Ann. Phys. Paris **25**, 625 (1936). — [8] GAULRAPP, K.: Ann. Phys. Paris **25**, 705 (1936). — [9] KAISER, H. u. M. SOHM: Spectrochim. Acta **2**, 81 (1944). — [10] SWENTITZKI, N. S.: Ref. Chem. Zbl. **42**, II, 2621. — [11] HASLER, M. F.: Ref. Spectrochim. Acta **2**, 174 (1944). — [12] ROST, F.: Spectrochim. Acta (1944) nicht mehr erschienen. — [13] KAYSER-RITSCHL: Tabellen der Hauptlinien, 2. Aufl. Berlin 1939. — [14] GERLACH, W. u. W. GERLACH: Die chem. Emissionsspektralanalyse, Teil 2. Leipzig 1933. — [15] SCHLEGEL, H.: Beih. 22 der Z. V. D. Chemiker. — [16] GATTERER, A.: Spectrochim. Acta **1**, 513 (1941). — [17] GILARD, P., L. DUBREUL et F. JAMAR: Verre Silicates ind. **7**, 35 (1936). — [18] SCHEIBE, G. u. A. SCHÖNTAG: Arch. Eisenhüttenw. **8**, 533 (1934/35). — [19] HANSEN, G.: Spectrochim. Acta **2**, 374 (1944). — [20] GERLACH, W. u. E. SCHWEITZER: Die chem. Emissionsspektralanalyse, Teil 1. Leipzig 1930. — [21] FINKELNBURG, W. u. H. HESS: Phys. Z. **39**, 666 (1938).

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München, im Jahr 1944/45 ausgeführt; dem damaligen Leiter des Instituts, Herrn Prof. G. SCHEIBE soll an dieser Stelle für seine Unterstützung der Dank ausgesprochen werden. Ich danke ferner Herrn W. FÜHLER für die Ausführung vieler Analysenbestimmungen und dem Elektroschmelzwerk Kempten, in dessen Auftrag die Untersuchungen durchgeführt wurden, für die Erlaubnis, die Ergebnisse veröffentlichen zu dürfen.

Untersuchungen über das Kontaktrauschen und das Kontaktbeben, I. Teil.

Von JOSEF BRANDMÜLLER und HEINZ HEUMANN*.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität München.)

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 13. Februar 1948.)

Das Kontaktrauschen.

Unsere Untersuchungen hatten das Ziel, die kurzzeitigen Schwankungen des Kontaktwiderstandes, die z. B. in Verstärkerschaltungen störend bemerkbar werden und in der Technik mit dem Wort „Kontaktrauschen“ gekennzeichnet wurden, aufzuklären.

Ein Kontakt besitzt für den elektrischen Strom einen gewissen Widerstand. Dieser Kontaktwiderstand setzt sich nach HOLM [1] zusammen aus dem Engwiderstand, der durch Zusammendrängen der Stromlinien an der Kontaktstelle entsteht, und aus dem Hautwiderstand, der bei einer schlecht leitenden, aber dünnen, Fremdschicht zwischen den kontaktbildenden Leitern noch zum Engwiderstand hinzu-

kommt. Ist a der Radius der Berührungsfläche und ρ der spezifische Widerstand des Kontaktmaterials, so ist der Engwiderstand $\rho/2a$. Der Hautwiderstand ist gekennzeichnet durch den Ausdruck $\sigma/(\pi a^2)$, wobei σ der Hautwiderstand je cm^2 Berührungsfläche ist. Für den ganzen Kontaktwiderstand lautet also die HOLMSche Beziehung

$$W = \frac{\rho}{2a} + \frac{\sigma}{\pi a^2}. \quad (1)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung für Kontaktlasten, die eine plastische Verformung des Kontaktes zur Folge haben, hat ROSS [2] und für Kontaktlasten, die nur elastische Verformungen an den Kontakt-drähten hervorrufen, UMMINGER [3] nachgewiesen. Insbesondere konnte UMMINGER den aus den wellen-

* Zur Zeit Physikalisches Institut der Universität Bonn.

mechanischen Überlegungen über den Tunneleffekt berechneten Wert des Hautwiderstandes σ je cm^2 von etwa $10^{-8} [\Omega \text{ cm}^2]$ sehr gut bestätigen.

Es bestand nun zunächst folgende Frage: Gibt es abgesehen vom Widerstandsrauschen des Kontaktes (JOHNSON-Effekt) noch ein spezifisches Kontaktrauschen?

Die Versuchsanordnung, die der Untersuchung dieser Frage diene, bestand aus einer elektrischen Schaltung, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist. A ist

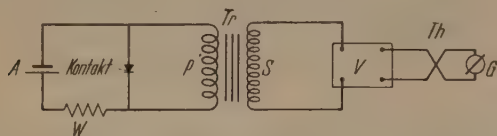


Abb. 1. Elektrische Anordnung zur Messung des Kontaktrauschens.

ein Akkumulator, W ein Widerstand und Tr ein Transformator. Die Primärspule P besteht aus 20 Windungen eines 3 mm starken Kupferdrahtes mit einem Widerstand von etwa $10^{-2} \Omega$, und damit von der Größenordnung des Kontaktwiderstandes. Die Sekundärspule S hat 10000 Windungen. V ist ein vierstufiger Verstärker (Röhren CC 2, EF 12, EF 12, EF 12), an dem über einen Ausgangstransformator das Vakuumthermokreuz Th liegt. Die Thermospannung wird mit dem Galvanometer G gemessen. Tritt ein Kontaktrauschen, also eine spontane, ungeordnete Änderung des Kontaktwiderstandes auf, so

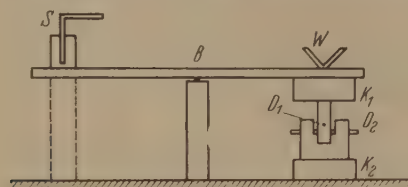


Abb. 2. Kontaktwaage.

ändert sich der Kontaktstrom und der Strom in der Primärspule P . Es wird dann in der Sekundärspule S eine Spannung induziert, die über den Verstärker V gemessen wird.

Die mechanische Anordnung bestand aus folgender Kontaktapparatur: Um definierte Kontaktverhältnisse zu erhalten, werden zwei kreuzweis übereinander gelegte Drähte mit einer bekannten Last aufeinander gedrückt. Dies geschieht mit einer Kontaktwaage, die Abb. 2 zeigt. Ein spitzengelagerter Waagebalken B trägt in einer Kunstharzklemme K_1 den Kontaktdraht D_1 . Gekreuzt dazu liegt der Draht D_2 in einer gleichen Klemme K_2 , die auf der Grundplatte montiert ist. Die Belastung geschieht durch Gewichte aus Messingstangen, die in der V-förmigen Waagschale W liegen. Mit der Stellschraube S kann der Kontakt langsam geschlossen werden. Besondere Sorgfalt wurde auf die erschütterungsfreie Aufstellung des Kontaktes gelegt. Schon die ersten Versuche zeigten, daß sich der Kontaktwiderstand änderte, wenn der Kontakt erschüttert wurde. Solche Änderungen des Kontaktwiderstandes, die nur durch Erschütterungen hervorgerufen werden, sollen im folgenden Kontaktbeben genannt werden im Gegensatz zum Kontaktrauschen, das nicht durch äußere Kräfte bedingt sein soll. Um das Kontaktrauschen unabhängig vom Kontaktbeben untersuchen zu können, mußte die Kontaktwaage möglichst erschütterungsfrei aufge-

stellt werden. Dazu war nach unseren Versuchen die GEHROCKESCHE Aufstellung [4] brauchbar.

Der Verstärker V wurde mit technischem Wechselstrom (50 Hz) über ein Potentiometer geeicht, und zwar ohne Transformator. Die Spannung auf der Primärseite des Transformators erhält man durch Berücksichtigung des Übersetzungsverhältnisses 1:500. Eine Eichung mit Transformator zeigte, daß diese Berechnung zulässig war.

Mit der beschriebenen Anordnung hat der eine von uns am 12. Juni 1942 nachts von 2.40 bis 4.50 Uhr die nun zu diskutierenden Messungen durchgeführt. Die Kontaktlast betrug 50 mp; sie wurde so klein gewählt, weil bei kleinen Lasten der Kontaktwiderstand groß ist und es zu erwarten war, daß mit wachsendem Widerstand auch ein etwa vorhandenes Kontaktrauschen anwachsen würde. Als Kontaktmaterial wurden Drähte aus Feinsilber von 1 mm Durchmesser verwendet, die durch längeres Liegen an Luft eine Fremdschicht hatten. Der Kontakt wurde vor der Messung weder mit noch ohne Strom geschaltet. Nach den früheren Messungen von ULLMINGER bildet sich auf Silber nach längerem Liegen (etwa 14 Tage) eine etwa einmolekulare Fremdschicht, die durch einen Hautwiderstand σ je cm^2 von $5 \cdot 10^{-9} [\Omega \text{ cm}^2]$ zu charakterisieren ist. Aus diesen Daten kann man mit Gl. (1) den Kontaktwiderstand berechnen, unter Anwendung der HERTZschen Gleichung [5]

$$a = 1,11 \sqrt[3]{\frac{Pr}{E}},$$

die gestattet, den Radius der Berührungsfläche zu berechnen mit der Kontaktlast P aufeinander gedrückt. Für Drähte vom Radius r und dem Elastizitätsmodul E bei rein elastischer Verformung zu finden. Der Elastizitätsmodul der Silberdrähte wurde bei W. C. HERAEUS in Hanau mit der Genauigkeit von etwa 8% $8 \cdot 10^{10} [\text{p cm}^{-2}]$ bestimmt. So ergibt sich aus Gl. (1) für die Kontaktlast $P = 50 \text{ mp}$ der Radius der Berührungsfläche a zu $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Mit diesem Wert und mit dem spezifischen Widerstand für Feinsilber $\rho = 0,017 \cdot 10^{-4} [\Omega \text{ cm}]$ errechnet sich aus Gl. (1) ein Engewiderstand von $5,2 \cdot 10^{-3} \Omega$ und ein Hautwiderstand $60 \cdot 10^{-3} \Omega$. Der Kontaktstrom, der zur Messung des Kontaktrauschens durch den Kontakt geschickt wurde, betrug 0,42 A.

Das Ergebnis der Messung zeigt Abb. 3. Es ist dort als Abszisse die Zeit des Versuches und als Ordinate der Ausschlag im Galvanometer aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß der Effekt größer ist, wenn die Erschütterungsdämpfung kleiner ist. In Abb. 3 zeigt das gleiche Ergebnis zeigten auch alle anderen Messungen. Je geringer die Erschütterungsdämpfung, um so größer sind die Ausschläge. In dem Beispiel, das die Abb. 3 zeigt, sind die Erschütterungen so klein, daß die Ausschläge fast im Störpegel des Verstärkers verschwinden. Dieser Störpegel des Verstärkers ist bestimmt durch das Widerstandsrauschen des Gitters, das ableitwiderstandes und das Röhrenrauschen. Das Kontaktrauschen kann dadurch gemessen werden, daß man den Kontakt offen läßt. Ob die Ausschläge, die Abb. 3 zeigt, auf geschlossenen Kontakt zeigt, auf das Kontaktrauschen zurückzuführen sind, oder — trotz aller Erschütterungsdämpfung — vom Kontaktbeben stammen, kann nicht gesagt werden. Unter der Annahme, daß

nur vom Kontaktrauschen stammen, kann jedenfalls eine obere Grenze für das Kontaktrauschen gegeben werden. Es ist der Mittelwert für alle Messungen mit geschlossenem Kontakt, bei denen eine volle Dämpfung wirkte, gleich $3,2$ Skalenteile, was entspricht einer Spannung von rund $3 \cdot 10^{-8}$ V Rauschspannung über dem Kontakt. Bei einem Kontaktstrom von $0,42$ A gibt das eine Widerstandsänderung von etwa $1 \cdot 10^{-7} \Omega$.

Nach NYQUIST [6] kann man die Rauschspannung U eines OHMSchen Widerstandes W , die infolge

Erschütterungen, also durch das Kontaktbeben, auftreten, wesentlich größer sein.

Den ersten Effekt, also die Wirkung einer dicken Fremdschicht auf das Kontaktrauschen, hat RUMP [7] näher untersucht. RUMP konnte aus seinen Versuchen folgern, daß das Kontaktrauschen, sofern es nicht durch Erschütterungen gestört wird, ein reines Widerstandsrauschen einer zwischen den kontaktbildenden Leitern sich befindenden Fremdschicht ist, das aber nur bei abnorm hohem Kontaktwiderstand beobachtbar ist (etwa $10-100 \text{ k}\Omega$). Aus der Größe des Kontaktwiderstandes berechnete er nach der NYQUISTschen Gleichung die Rauschspannung und erhielt so Werte, die sehr gut mit dem mit einem Kathodenstrahloszillographen

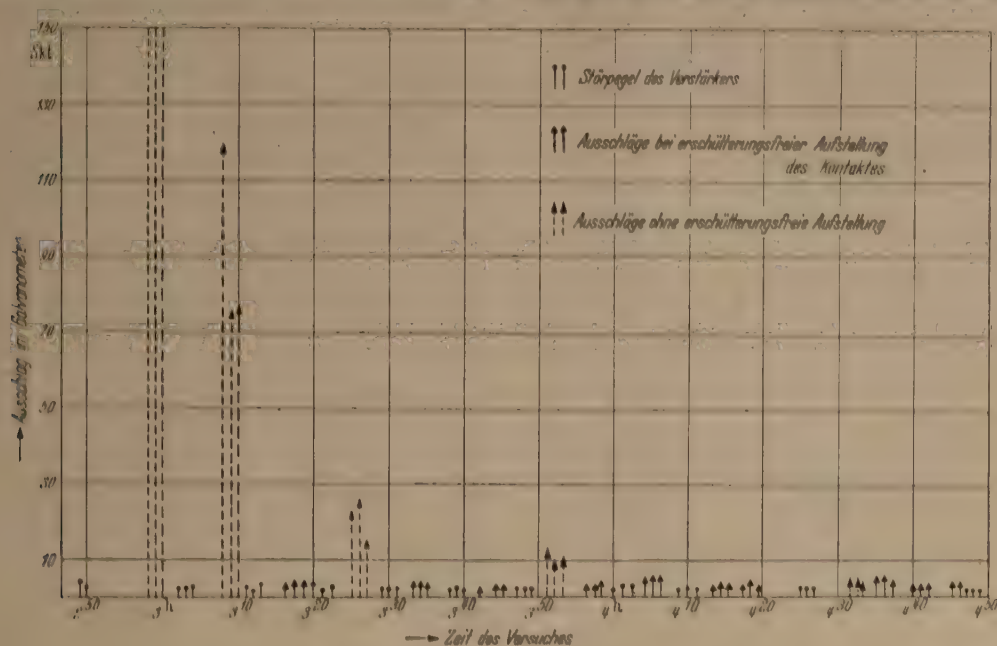


Abb. 3.

der BROWNSchen Molekularbewegung der Elektronen tritt, berechnen aus

$$U = 2 \sqrt{k T W \Delta f}, \quad (3)$$

bei k die BOLTZMANN-PLANCKsche Konstante, T die absolute Temperatur des Widerstandes und Δf das durch die Meßanordnung durchgehende Frequenzband ist. Dieses Frequenzband ist im wesentlichen durch den LEYBOLD-Transformator Tr (Abb. 1) begrenzt. Seine Dämpfung wurde bei 2000 Hz experimentell zu bereits etwa 5 Neper bestimmt. Berechnet man nach Gl. (3) die Rauschspannung U , so im Primärkreis des Transformators durch den Kontaktwiderstand $W = 65 \cdot 10^{-3} \Omega$ und den Widerstand der dazu parallel geschalteten Primärspule tritt, unter der ziemlich hoch gegriffenen Abmätzung, daß etwa ein Frequenzband $\Delta f = 2000$ Hz durch den Transformator und den Verstärker hindurchgelassen wird, und für $T = 300^\circ \text{K}$, so erhält man $U = 5 \cdot 10^{-10}$ V. Das Widerstandsrauschen des Kontaktes liegt also jedenfalls eine Größenordnung unter dem Störpegel des Verstärkers. Wenn es ein spezifisches Kontaktrauschen d. h. eine neben dem Widerstandsrauschen des Kontaktes zusätzlich auftretende Schwankung gibt, dann ist die obere Grenze für etwa 10^{-8} V. Bei technischen Kontakten wird doch diese Schwankung kaum eine Rolle spielen, da werden die Effekte, die einerseits durch das Widerstandsrauschen einer etwa vorhandenen dicken Fremdschicht, andererseits durch mechanische

gemessenen Rauschspannungen übereinstimmen. Hier handelt es sich keineswegs mehr um einmolekulare Fremdschichten, wie in unserem obigen Fall, sondern um wesentlich dickere, bei denen der Tunnelleffekt nicht mehr auftreten kann. Die erstaunlich hohen Kontaktwiderstände von einigen $\text{k}\Omega$ bis über $100 \text{ k}\Omega$ erhielt RUMP durch spannungsloses Schalten des Kontaktes mit einer Last von etwa $1-2,5 \text{ p}$, also nicht durch elektrische, sondern nur durch rein mechanische Beanspruchung des Kontaktes. Bei den verschiedenen Materialien trat nach verschiedener Beanspruchungsdauer der hohe Kontaktwiderstand und damit das Kontaktrauschen auf.

Den gleichen Effekt, daß der Kontaktwiderstand bei spannungslosem Betätigen des Kontaktes, erheblich ansteigen kann, wurde auch von uns beobachtet. Bei einer Kontaktlast von 4 p erhielten wir bei Silber und Platin einen starken ähnlichen Widerstandsanstiegseffekt. Dieser war jedoch ziemlich unreproduzierbar. Nach einiger Zeit blieb er sogar aus bisher ungeklärten Gründen beinahe vollständig aus. Dazu ist eine Bemerkung RUMPS interessant, daß zuweilen die Rauschneigung ohne ersichtlichen Grund verschwand und erst durch erneutes Schalten wieder hervorgerufen wurde und daß der ständige Wechsel zwischen einer mehr oder minder großen Rauschneigung die Untersuchungen erschwert, eine Beobachtung also, die auch gut zu unseren Erfahrungen über den Widerstandsanstiegseffekt paßt.

Der Unterschied zwischen RUMPS Messungen des Kontaktrauschens und unserer oben diskutierten Messung liegt in folgendem: RUMP beobachtete an älteren Kontakten, die bereits längere Zeit (allerdings spannungslos) in Betrieb standen und infolge dessen eine dicke schlechtleitende Fremdschicht hatten. Wir beobachteten an geschalteten Kontakten, die vor der Messung einige Zeit an Luft gelegen waren und dadurch eine nur etwa einmolekulare Fremdschicht hatten. Das Widerstandsrauschen dieser einmolekularen Fremdschicht konnte bei uns nicht ins Gewicht fallen, da es von der Größenordnung des Störpegels des Verstärkers war. Wenn dann bei solchen Kontakten mit einmolekularer Fremdschicht ein

Kontaktrauschen auftrat, so war es auf Erschütterungen zurückzuführen. Trat dagegen bei RUMP ein Kontaktrauschen auf, so war dieses eindeutig dem Widerstandsruschen der dicken Fremdschicht zuzuschreiben. Bei RUMP spielten wohl noch außerdem Erschütterungen eine größere Rolle als bei uns, weil bei ihm auf eine erschütterungsfreie Aufstellung wesentlich weniger Sorgfalt verwendet wurde.

RUMP schmirgelte seine Kontakte vor der Messung mit feinkörnigem Schmirgelpapier ab und polierte sie mit Pariserot sowie einem sauberen weichen Ledertuch. Nach unseren Erfahrungen erhält man mit einer solchen Bearbeitung der Kontaktfläche von vornherein Fremdschichten, die wesentlich dicker als einmolekular sind. Zum Beispiel erhält man für Platin bei einer Kontaktlast von 2,5 p und einer einmolekularen Fremdschicht ($\sigma = 5 \cdot 10^{-9} \Omega \text{ cm}^2$) aus Gl. (1) einen Kontaktwiderstand von etwa $\frac{2}{100} \Omega$, während RUMP bei seinen frisch gereinigten Kontakten einige Zehntel Ω hatte.

Bemerkt sei schließlich noch zur mechanischen Betätigung des Kontaktes, daß bei RUMP der Schalter, in dem er die Kontakte untersuchte, einen festen Kontaktträger und einen beweglichen an einer dünnen Blattfeder hatte. Das Schalten des Kontaktes erfolgte durch einen Zwirnfaden, der an einem Ende um die Feder, am anderen Ende um einen Stift geschlungen war, welcher exzentrisch auf der Achse eines Grammophonmotors saß. Die Feder wird nun keineswegs den Kontakt immer ganz genau an derselben Stelle schließen, sondern die einzelnen Kontaktstellen in einem gewissen Zeitraum werden statistisch über einen mehr oder weniger großen Bereich der Kontaktfläche verteilt sein. Ein Blick auf die Mikroaufnahmen RUMPS zeigt das ganz deutlich, wenn man bedenkt, daß sich für eine Kontaktlast von 2,5 p bei Platin aus Gl. (2) ein Radius der Berührungsfläche der Kontakte von etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ergibt. Bei der angegebenen 55fachen Vergrößerung würde also die Berührungsfläche des Kontaktes unter einem Durchmesser von etwa $\frac{6}{10} \text{ mm}$ erscheinen. Nun klärt sich auch der enorm hohe Kontaktwiderstand von der Größenordnung 100 k Ω auf, denn die dunklen Flecke auf der Mikroaufnahme haben gerade diese Größenordnung. Die kontaktbildenden Leiter berühren sich also

überhaupt nicht unmittelbar, sondern die ganze Berührungsfläche ist mit einer schlecht leitenden Fremdschicht überzogen. Gelegentlich bei einer neuen Schaltung kann es passieren, daß der Kontakt an einer blanken Stelle zustande kommt, so daß sich dadurch auch die Unreproduzierbarkeit erklärt.

Zusammenfassung.

An einem Kontakt von $10^{-1} \Omega$ Widerstand wurde bei sorgfältiger erschütterungsfreier Aufstellung kein Kontaktrauschen beobachtet, die den Störpegel des geschlossenen Verstärkers überschreiten. Das nach NYQUIST berechnete Widerstandsruschen des Kontaktes ist um eine Größenordnung kleiner. Die Kontaktwiderstandsschwankungen werden beträchtlich größer sobald auf die Aufstellung des Kontaktes keine besondere Sorgfalt verwendet wird.

Das in der Technik störende „Kontaktrauschen“ kann 2 Ursachen haben: 1. Das Widerstandsruschen des Kontaktwiderstandes, wenn dieser sehr groß ist (vgl. RUMP).

2. starke mechanische Erschütterungen des Kontaktes. Dieses „Kontaktrauschen“ ist wohl besser mit „Kontaktbeben“ zu bezeichnen. Über dieses Kontaktbeben wird im II. Teil dieser Arbeit berichtet werden.

Literatur. [1] HOLM, R.: Die technische Physik der elektrischen Kontakte. Berlin: Springer 1941. — [2] ROSS, J.: Kontaktuntersuchungen an Ag- und AgPt-Legierungen. Diss. München 1941. — [3] UMMINGER, O.: Kontaktuntersuchungen an Edelmetallen und Edelmetalllegierungen. Diss. München 1941. — [4] GEHRCKE, E. u. B. VOIGT: Z. techn. Phys. 13, 387 (1932). — [5] HOLM, R.: a. a. O. S. 65. — [6] NYQUIST, H.: Phys. Rev. 32, 110 (1928). — [7] RUMP, V.: Metallforsch. 11, 138 (1947).

Ein Zündspannungsmesser für Verbrennungsmotoren.

Von K. POTTHOFF und F. KESER.

(Aus der Meßberatungsstelle der Robert Bosch G.m.b.H., Stuttgart.)

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 14. Februar 1948.)

1. Stand der Meßtechnik der Zündspannungen.

Das vollkommenste Gerät zur Untersuchung der Vorgänge in Zündstromkreisen ist ein leistungs-

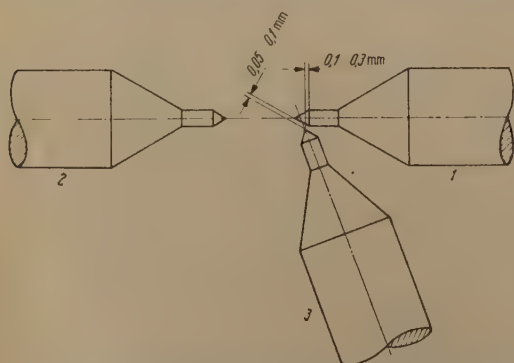


Abb. 1. Meß- und Belastungsfunkkenstrecke für die Zündspannungserzeuger der Verbrennungsmotoren. 1 Hochspannungsspitze; 2 Masseelektrode; 3 Ionisierungsspitze.

fähiger Kathodenstrahloszillograph, doch ist für die täglichen Messungen im Laboratorium und auf dem Prüfstand der Aufwand zu groß.

Die Entwicklung ging darum schon lange vor seinem ersten Einsatz ganz andere Wege: Die Leistung

einer Zündanlage bewertete man auf dem Prüfstand bei nicht angeschlossener Kerze nach der Schlagweite einer Spitzenfunkenstrecke, die die Spannung des Magnetzünders oder der Zündspule gerade nicht durchschlägt. Um hierbei reproduzierbare Angaben zu erhalten, versah man die Funkenstrecke mit einer dritten hochisolierten Spitze, der sog. Ionisierungsspitze, die mit der Hochspannungsspitze einen Überschlagsweg von 0,05 bis 0,1 mm ergab (Abb. 1).

Diese „Belastungsfunkkenstrecke“ setzte man nun auch als „Meßfunkenstrecke“ ein und schaltete sie zu dem Zweck der Zündkerze parallel. Man beobachtete, wann bei langsamer Schlagweitensenkung der Funken nicht mehr an der Kerze, sondern an der Spitzenfunkenstrecke übersprang. Es zeigte sich aber bald, daß die Messungen durch den nicht vollkommen aufgehobenen Funkenverzug gefälscht werden. So läßt das Oszillogramm Abb. 2, erkennen, daß die Funkenverzögerung 10^{-6} sec unterschreitet, muß, wenn hinreichend genau gemessen werden soll. Da das nicht der Fall ist, muß man die Spitzenfunkenstrecke in weiten Grenzen verstellen, um einmal alle Funken an der Kerze, einmal an der Funkenstrecke zu erhalten. Dabei überlappen sich die Überschlagsbereiche beider Überschlagsstrecken in komplizierter

weise. Werden dabei während des ersten Spannungsanstieges noch Zonen veränderlicher Spannungsentwicklungsgeschwindigkeit durchlaufen, wie etwa bei 7 kV im Oszillogramm, Abb. 2, so sind Meßunsicherheiten von mehreren Prozenten selbst bei gepflegter Funkenstrecke verständlich.

Man kann sofort wesentlich genauer messen, wenn man zur ultraviolett bestrahlten Kugelfunkenstrecke übergeht. Man wählt dabei mit Vorteil eine 50 mm-Kugelfunkenstrecke nach VDE, der man allerdings in der Handhabung sonst besonders bequeme Strahlungsquelle in Form der Lumitra-Lampe [2] zweifellos weiter nähern muß, als die VDE-Vorschriften [3] es zulassen.

Aber auch bei der Kugelfunkenstrecke bleibt der Nachteil, daß sie der Kerze Energie entzieht. Von diesem Fehler frei war dann das Verfahren, mit statischem Voltmeter und vorgeschaltetem Glühventil zu messen. Es mißt aus einer Folge von Spannungsschüben den höchsten Wert. Niedrigere Werte kann man erfassen, wenn man oft genug die Ladung des Spannungsmessers löscht. Es bleiben die einleitend genannten Mängel: Mechanische Empfindlichkeit des Meßsystems des Spannungsmessers, Größe des Gerätes, mangelnde Linearität der Eichkurven. Damit blieb als Aufgabe die Entwicklung eines handlichen Zündspannungsmessers.

Forderungen an einen Zündspannungsmesser (ZSM).

Als Forderungen an einen Zündspannungsmesser lassen sich somit diese stellen:

- Der Zündspannungsmesser soll den Zündvorgang, in erster Linie die Höhe der Zündspannung, nicht beeinflussen.
 - Der ZSM soll den Scheitelwert der Zündspannung direkt anzeigen.
 - Der ZSM soll beide möglichen Polaritäten der Spannung zu messen gestatten. Die Eichkurve des Gerätes soll sich für beide Polaritäten decken.
 - Die Eichkurve soll möglichst linear sein.
 - Der Meßbereich soll bequem erweiterbar sein.
 - Das Meßergebnis soll auf Prüfständen auf geringe Entfernung übertragbar sein.
 - Der ZSM soll handlich und stoßunempfindlich sein.
 - Hilfsspannungen sollen nur in geringem Umfange notwendig sein.
 - Die einwandfreie Wirkungsweise des Gerätes soll jederzeit nachprüfbar sein.
 - Eine Genauigkeit von $\sim 1,5\%$ vom Endauschlag soll als hinreichend angesehen werden.
- Weitere Wünsche behandeln wir am Schluß des Aufsatzes.

3. Aufbau und Wirkungsweise des neuen ZSM.

Wir entwickeln das Gerät in einigen Stufen aus dem bekannten Gerät mit Ventil und statischem Spannungsmesser (Abb. 3a). Um zunächst das Hochspannungsventil zu vermeiden, legen wir das ganze Gerät an einen kapazitiven Spannungsteiler und brauchen jetzt nur noch ein Ventil für 100 bis 200 V Nennspannung, etwa eine geeignete Rundfunkröhre. Der statische Spannungsmesser für 100 V wird aber jetzt mechanisch besonders empfindlich (Abb. 3b). Der Entzug von Elektronen bei B verlangt, daß diese

zwischen 2 Zündspannungsschüben nachgeliefert werden können. Dazu dient der in Abb. 3b bereits dargestellte gemischt-ohmsch-kapazitive Spannungsteiler. Der nächste Sprung ist nun der, den statischen

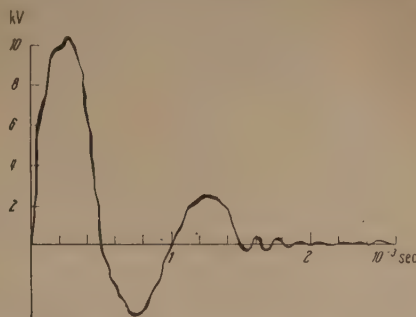


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf eines Zündspannungsschubes ohne Durchschlag der Kerze.

Spannungsmesser durch ein Röhrenvoltmeter zu ersetzen. Um normale Elektrometerröhren verwenden zu können, müßten wir dann die Spannung am Spannungsteiler weiter herabsetzen, um an der Elektrometerröhre mit Gitterspannungsänderungen von rund 5 V und Anodenspannungen von vielleicht

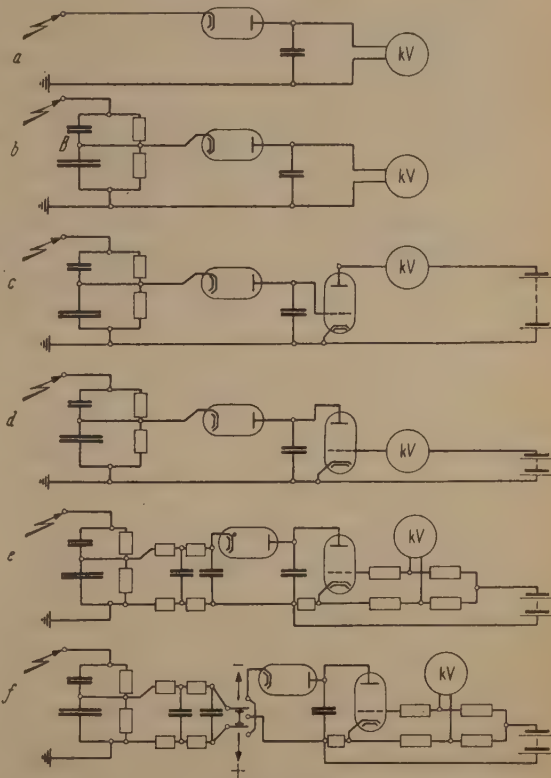


Abb. 3a—f. Entwicklung des Zündspannungsmessers aus der Grundschialtung.

8 V auskommen zu können (Abb. 3c). Das Gerät würde aber viele Nachteile haben: Der Spannungsabfall am Glühventil würde stören, auch schwächste Wanderwellen, wie sie beim Durchschlag der Kerze nur allzustark ausgelöst werden, würden ebenfalls stören und auch die Elektrometerröhre kann nicht als einfacher Ersatz für den statischen Spannungsmesser angesehen werden. Hier wurde nun der seit einer Reihe von Jahren [5] bekannte Kunstgriff verwendet, an Stelle der Elektrometerröhre eine normale Triode zu verwenden, bei der Gitter und Anode in

ihrer Wirkung vertauscht sind. Es arbeitet dann das Gitter mit der für solche Messungen günstigen „Anodenspannung“ von wenigen Volt, die Anode verlangt aber eine Steuerspannung von rund 100 V, die wir bequem zur Verfügung stellen können. Damit sind dann auch alle Einwände gegen die Schaltung

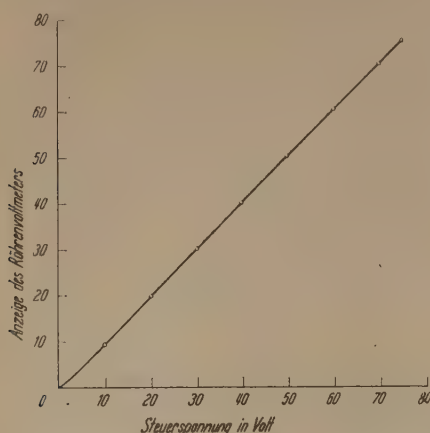


Abb. 4. Eichkurve eines umgekehrten Röhrenvoltmeters in Brückenschaltung.

Abb. 3c nicht mehr stichhaltig. Die Anzeige an einem Strommesser für vielleicht 1 mA hätte jetzt nur noch den Nachteil, daß bei fehlender Hochspannung das Instrument einen großen Ausschlag, bei steigender Spannung einen sinkenden Ausschlag zeigen würde. Legt man aber den Strommesser in eine passend bemessene WHEATSTONESche Brücke und unterdrückt BARKHAUSEN-KURZ-Schwingungen durch einen passend gewählten Kathodenwiderstand Abb. 3e, so kann man erreichen, daß der Ausschlag des

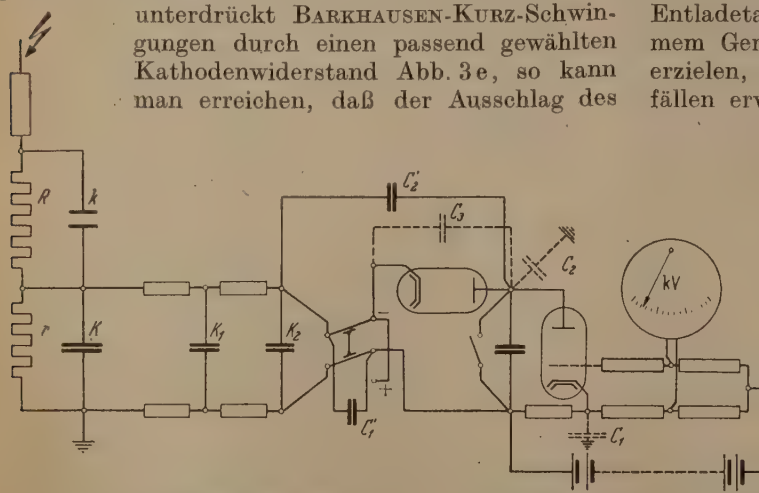


Abb. 5. Zündspannungsmesser mit Stör- und Ausgleichkapazitäten¹.

Instrumentes abhängig von der Steuerspannung völlig linear und der Niederspannung proportional wird (Abb. 4). Das Gerät wäre so aber immer noch nicht betriebsfähig. Wanderwellen, wie sie bei jedem Spannungszusammenbruch an der Kerze ausgelöst werden, würden stören. Sie werden durch den Spannungsteiler und das anhängende Gerät nicht so geteilt, daß sie auf die Anzeige ohne Einfluß bleiben. Ihre Wirkung wird nun durch die Siebkette zwischen Spannungsteiler und Meßgerät vernichtet (Abb. 3e). Um nun auch positive Spannungstöße messen zu können, müssen wir nun auch noch die in Bild 3f dargestellte Umpolung vornehmen.

¹ Die Kennzeichnung der Kapazität K_L ist übersehen worden. K_L liegt bei nichtsperrendem Ventil parallel zu K_2 .

4. Dimensionierung und Meßeigenschaften des ZS

Der Spannungsteiler ist in einem ausgeführten Falle aus keramischen Kondensatoren 50 und 6000 pF mit Widerständen von 100 und 0,8 mΩ parallel angeführt. Damit ergibt sich eine sehr gedrungene Ausführung. Die Kapazität von 50 pF stellt damit zugleich die belastende Kapazität dar. Sie drückt die Leerlaufspannung des Zündgerätes ganz wenig herab, hat aber auf die Überschlagsspannung zu prüfen den Kerzen keinen Einfluß, außer bei niedrigsten Drehzahlen und höchsten Überschlagsspannungen, wo diese zusätzliche Kapazität zu Aussetzern führt. Sie entspricht übrigens der Kapazität von 35 cm Hochspannungszündleitung in enganliegendem Metallschlauch. Selbstverständlich muß man die Zuleitung, die in einem Metallschlauch verlegt sein soll, möglichst kapazitätsarm gestalten.

Das Siebglied aus Widerständen und Kondensatoren ist so dimensioniert, daß die Widerstände der Größenordnung der Wellenwiderstände der dahinter angeschlossenen Schaltleitungen haben. Die Kondensatoren sind 100 pF groß und sind bei der Berechnung des Übersetzungsverhältnisses zu berücksichtigen.

Der Gleichrichterteil muß ebenfalls einer ganzen Reihe von Forderungen gerecht werden. Das Ventil selbst muß einen niedrigen Widerstand haben, der Ladekondensator soll möglichst klein sein, beides um eine hinreichend schnelle Aufladung des Kondensators zu erzielen. Andererseits soll sich der Ladekondensator nur langsam entladen. Dazu müssen alle Ableitwiderstände genügend groß sein. Sie stecken im Ventil und im Röhrenvoltmeter, in der Entladetaste und im Kondensator selbst. Bei welchem Gerät lassen sich Halbwertzeiten von 80 s erzielen, deren weitere Steigerung nur in Sonderfällen erwünscht ist.

Bis hierher spielt sich nun der Messvorgang so ab (Abb. 5):

Der erste auftretende Spannungstoß wird im Verhältnis

$$\frac{k}{K + K_1 + K_2 + K_L + k}$$

unterteilt.

Beim zweiten Stoß sperrt das Ventil bis zum Erreichen der Spannung, die durch das obige Teilverhältnis gegeben war und es wird im Verhältnis

$$\frac{k}{K + K_1 + K_2 + k}$$

unterteilt.

Der hierdurch gegebene Endwert wird also Stufen erreicht, die weiterhin durch den in der obigen Rechnung vernachlässigten Ventilwiderstand bedingt sind. Bei Einzelstößen in großem Abstand konnte bei einem Verhältnis von $K_L:K = 0,04$ eine erste Aufladung von $\sim 92\%$ ermittelt werden. Bei dem zweiten Stoß wurde praktisch der Endwert erreicht. Bereits bei Funkenfolgen von nur 2 Funken je s verschwindet diese ganze Erscheinung innerhalb der Einschwingzeit des Zeigers.

Das Ventil hat nun selbst eine gewisse Kapazität und es liegt ihm auch eine gewisse Schaltkapazität parallel. Sinkt nun beim Durchschlag der Kerze wieder die Spannung wieder ab auf Null, muß der Ladekondensator diese Kapazität aufladen.

und seine Spannung sinkt entsprechend. Der abgelesene Wert ist allein für die Anzeige am Instrument maßgebend. Der vorübergehend höhere Wert stört nicht einmal spürbar bei einer Eichung mit 50 Hz.

Bei dem *Röhrenvoltmeter* mußten Bedenken bestehen, ob das Gitter die Belastung dauernd aushalten würde. Nachdem ein anderes Gerät mit der von A. H. RUF bei uns erstmalig angewendeten Kombination von Ventil und umgekehrten Röhrenvoltmeter mehr als 2000 Stunden mit dem ersten Röhrensatz lief, konnten diese Bedenken zerstreut werden. Die Betriebsspannung wurde zu 24 V gewählt und aus Motorradbatterien entnommen.

Besondere Schwierigkeiten machte die \pm -Umschaltung. Hier waren von vornherein die Eichkurven nicht zur Deckung zu bringen. Der Grund lag in den Kapazitäten gegen die geerdete Abschirmung C_1 und C_2 , die bei Plus- und Minusschaltung sich verschieden auswirkten und durch Kapazitäten C_1 und C_2 derart kompensiert werden mußten, daß die resultierende Wirkung bei Plus- und Minusmessung gleich groß war.

5. Kontrolleinrichtungen und Eichung des ZSM.

Um in jedem Augenblick das einwandfreie Funktionieren des Gerätes übersehen zu können, sind folgende Kontrollen möglich:

1. Das Anzeigeelement wird aus der Brücke herausgetrennt und mit einem geeigneten Vorwiderstand an die speisende Spannung bei eingeschaltetem Gerät gelegt und mit einem Vorwiderstand die Spannung auf einen bestimmten Wert einreguliert.

2. Das Anzeigeelement wird in die Brücke gelegt, Restladungen auf dem Ladekondensator gelöscht und die Brücke abgeglichen, bis das Instrument auf Null steht.

3. An dem Ladekondensator, besser noch vor den Gleichrichter, wird eine Eichspannung von 92 V gelegt. Sie wird aus der vorher einregulierten Spannung von 23 V durch Vervierfachung mit Papierkondensatoren erhalten. Das Instrument muß dann einen durch eine Eichmarke bestimmten Wert anzeigen. Abweichungen deuten z. B. auf mangelhaften Isolationszustand durch hohe Feuchtigkeit.)

4. Jetzt wird der Spannungsteiler angelegt, die Ladungen auf dem Ladekondensator gelöscht und das Gerät ist fertig zum Messen.

Alle Schalthandlungen bis auf das Löschen werden einschließlich der Spannungsvervierfachung mit einem Umschalter durchgeführt.

Die Eichung wurde auf die verschiedensten Weisen vorgenommen.

1. An den Gleichrichter wurde 50periodige Wechselspannung bekannten Scheitelfaktors gelegt und mit dem in der Brücke gemessenen Übersetzungsverhältnis des kapazitiven Spannungsteilers multipliziert.

2. An den Gleichrichter wurde Gleichspannung gelegt und wieder weggenommen. Der bleibende Ausschlag wurde wie unter 1. ausgewertet.

3. An das Gerät wurde 50periodige hohe Wechselspannung gelegt, deren Scheitelwert mit dem genauen Verfahren von CHUBB und FORTESCUE gemessen wurde.

4. Zündspannungsstöße eines Magnetzünders wurden mit einer bestrahlten 5 cm-Kugelfunkentrecke nach VDE abgeschnitten und die Spannungen mit dem ZSM gemessen. Alle Eichungen konnten in den Spannungsbereichen, die mit mehreren Verfahren

durchgeeicht wurden, zu einer sehr guten Übereinstimmung gebracht werden. Wir glauben $\pm 1\%$ vom Endausschlag (z. B. 20 kV) halten zu können.

6. Die äußere Gestaltung des Gerätes.

Das Prüfstandmodell des Gerätes ist in 2 Blechkästen untergebracht ($220 \times 190 \times 270$ mm), von denen der eine die Batterie, der andere das Gerät mit Spannungsteiler und Instrument enthält.

7. Die weitere Entwicklungsrichtung.

Es ist selbstverständlich, daß die Endkonstruktion noch Wünsche offen läßt. Hierhin gehört der Wunsch nach einem Gerät für Vollnetzanschluß und ähnliches.

Liegt die Stelle, wo das Meßgerät untergebracht werden kann, weit ab von der Spannungsabnahmestelle, so stört die Kapazität der Zuleitung.

Hier ist es wünschenswert, den Spannungsteiler in nächster Nähe z. B. des Motors unterzubringen, und von dort eine Leitung, die die Kondensatoren der Siebkette zu ersetzen vermag, zum dann besonders einfachen Gerät zu führen. Damit könnte die gesamte Kapazität des Gerätes einschließlich Zuleitungskapazität auf weniger als 100 pF gehalten werden.

Wird an Stelle des Anzeigeelementes ein registrierendes Instrument geschaltet und häufiger automatisch gelöscht, so lassen sich Startvorgänge untersuchen.

Wird nach jedem registrierten Einzelstoß gelöscht und als Anzeigeelement ein Plattenpaar eines kleinen Kathodenstrahloszillographen benutzt, parallel zu einem normalen Zündspannungsmesser, so zeigt der ZSM den Maximalwert an, der auf einer Vertikalen sich bewegende Lichtfleck des KO aber das ganze Band der streuenden Werte mit Grenzwerten und Werten größter Häufigkeit. Zu beachten ist, daß dazu kein besonders lichtstarker Kathodenstrahloszillograph notwendig ist, denn wenn bei der normalen Aufnahme der Scheitelwert der abgeschnittenen Spannungskurve vielleicht 10^{-5} sec als optisch wirksam angesehen werden kann, so ist es ein einfaches, die Zeit nach dem hier genannten Verfahren auf 10^{-2} sec festzulegen.

Zusammenfassung.

Es wurde ein handlicher Zündspannungsmesser in der Weise entwickelt, daß die zu messende Spannung mit einem gemischt-ohmsch-kapazitiven Spannungsteiler unterteilt wird, und eine an Erde liegende Teilspannung von beispielsweise 100 V benutzt wird, einen Ladekondensator über ein Glühventil aufzuladen. Die Spannung des Ladekondensators wird mit einem umgekehrten Röhrenvoltmeter gemessen, dessen Anzeigeelement praktisch linear direkt in kV geeicht ist.

Das Instrument zeigt den Höchstwert einer Folge von Spannungsstößen auf rund 1% genau an.

Die weitere Entwicklungsrichtung wird aufgezeigt.

An den ersten Entwicklungsarbeiten war Herr W. SCHÜLE beteiligt. Für das Oszillogramm haben wir Herrn Dr. RÜHLE zu danken.

Literatur. [1] KLAIBER, LIPPART u. HEINRICH: Die elektrische Ausrüstung des Kraftfahrzeuges. Teil 1: Zündung. 2. Aufl. S. 24. Berlin: M. Krayn. — [2] HEYNE, H.: Z. techn. Phys. 12, 495 (1931). HEYNE, H., G. MEYER u. O. OTTO: Z. techn. Phys. 13, 407 (1932). — [3] VDE-Vorschriften 0430/XI 39. — [4] STRIGEL: Elektrische Stoßfestigkeit, S. 16. Berlin: Springer 1939. — [5] SCHINTLMEISTER: Die Elektronenröhre als physikalisches Meßgerät, S. 26. Wien: Springer 1942.

Berichte.

Raman-Spektren als analytisches Hilfsmittel.

Von JOSEF GOUBEAU.

(Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 14. Mai 1948.)

I. Einleitung.

Die Atomspektren sind in doppelter Hinsicht für die gesamten Naturwissenschaften von größter Bedeutung geworden. Ihre Ausdeutung, mit der die Namen BALMER, RYDBERG, BOHR und SOMMERFELD verknüpft sind, erlaubte uns einen nie geahnten Einblick in die Struktur dieser kleinsten Teilchen der Elemente. Daneben erkannten BUNSEN und KIRCHHOFF und später DE GRAMONT und W. GERLACH in den gleichen Atomspektren eines der einfachsten und sichersten Hilfsmittel, um die Anwesenheit der verschiedenen Atome bzw. Elemente zu erkennen, um sie damit nachzuweisen und zu bestimmen.

Ähnliches gilt auch für die Molekülspektren. Auch sie erlauben uns einen Einblick in die Struktur der Moleküle. Während es sich aber bei den Atomspektren um ein reines Elektronenspektrum handelt, liegt in den Molekülspektren ein komplexes Spektrum vor. Es setzt sich zusammen aus einem Elektronenspektrum, das im Ultraviolett bis herein ins Sichtbare liegt, aus dem Kernschwingungsspektrum, dessen Frequenzen im Ultrarot liegen mit Wellenzahlen zwischen 100 und 4000 cm^{-1} und dem Rotationspektrum, dessen Wellenzahlen 1–10 cm^{-1} sind. Da meistens der langwelligere Anteil des Molekülspektrums mit dem kurzwelligen kombiniert, so handelt es sich bei den Ultraviolett-Absorptions- und Emissionsspektren um eine Überlagerung der drei Spektren und auch in den im nahen Ultrarot beobachteten Spektren überlagert sich noch Kernschwingungs- und Rotationspektrum.

Das Kernschwingungsspektrum läßt sich auch, wie RAMAN vor 20 Jahren zum erstenmal beobachtete, durch Kombinationsstreuung in allen Spektralgebieten erhalten. Da hierbei das Rotationspektrum kaum in Erscheinung tritt, da auch die im Ultrarot vielfach beobachteten Ober- und Kombinationstöne viel seltener auftreten, so liegt im RAMAN-Effekt das nahezu ungestörte Kernschwingungsspektrum der Moleküle vor. Infolge der verschiedenen Entstehung ist für die Intensität der Ultrarotbande die Änderung des Dipolmomentes bei der Schwingung maßgeblich, während für die Intensität der RAMAN-Linie die Änderung der Polarisierbarkeit verantwortlich ist. Deshalb gelten für beide Spektren verschiedene Auswahlregeln, die besonders durch die Symmetrieverhältnisse des Moleküls bedingt sind. So gilt z. B. beim Vorliegen eines Symmetriezentrums das Alternativverbot: alle Frequenzen, die im RAMAN-Effekt aktiv sind, sind im Ultrarot verboten und umgekehrt. Allein aus dieser Tatsache ergibt sich, daß Ultrarot- und RAMAN-Effekt sich gegenseitig nicht ersetzen können, sondern sich wesentlich ergänzen.

Das Kernschwingungsspektrum in seiner Gesamtheit ist bedingt durch die Schwingungen der Atome im Molekülverband. Es ist deshalb abhängig:

1. von der Masse der Atome,
2. von der Größe und Art der Bindekräfte zwischen den Atomen,
3. von der Struktur der Moleküle, besonders von deren Symmetrie.

Alle Moleküle, die sich in einem dieser Punkte unterscheiden, besitzen ein verschiedenes Spektrum. Demnach weisen alle isomeren Moleküle ihrer verschiedenen Struktur wegen Unterschiede in ihren Spektren auf. Dies konnte für alle stellungsisomere Verbindungen, für cis-trans-Isomere, ja sogar für Rotationsisomere durch zahlreiche Beispiele bestätigt werden. Lediglich optische Antipoden liefern das selbe Spektrum, während Diastereomere sich unterscheiden. Auch die reine Änderung der Atommasse, also der Ersatz eines Atoms durch sein Isotop, äußert sich in deutlichen Verschiedenheiten der Spektren, solange der prozentuale Massenunterschied der Isotopen genügend groß ist. Dies trifft in stärkstem Maße für Wasserstoff und Deuterium zu, gilt auch noch für Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, während Schwefel und Chlor an der derzeitigen Grenze der Unterscheidbarkeit liegen. Schließlich bewirken auch Änderungen der Bindekräfte entsprechende Änderungen in den Spektren, so daß Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte, wie etwa bei Wasserstoffbrücken, durch die Spektren nachgewiesen werden können.

Da dieser kurze Überblick über die Molekülspektren bereits erkennen läßt, daß jedes Molekül sein eigenes, charakteristisches Kernschwingungsspektrum besitzt, so liegt der Gedanke nahe, diese Tatsache nicht nur zur Untersuchung der Molekülstrukturen auszuwerten, sondern auch zum Nachweis der Moleküle, zu analytischen Zwecken. Dabei wird zum qualitativen Nachweis die Frequenzhöhe der RAMAN-Linie bzw. der Ultrarotbande benutzt, während die Intensität der RAMAN-Linie bzw. der Extinktionskoeffizient der Ultrarotbande die quantitative Bestimmung ermöglicht. Beide Verfahren haben die erste Entwicklung hinter sich und haben sich bereits praktisch an verschiedensten Stellen bewährt. Von besonderem Vorteil ist, daß die Spektren von Gemischen sich als reine Superposition der Spektren der Einzelsubstanzen erweisen, solange keine wesentlichen Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte und solange keine Verbindungsbindung vorliegt. Ähnliche zwischenmolekulare Kräfte sind zu erwarten bei ähnlicher Größe und ähnlicher Form des Dipols. Im folgenden soll die analytische Anwendung des RAMAN-Effektes ausführlicher besprochen werden.

II. Experimentelle Technik.

Zur Aufnahme von RAMAN-Spektren wird eine möglichst monochromatische Lichtquelle, ein Streugefäß und ein Spektrograph benötigt. Bei der speziellen Auswahl der Apparate muß vor allem die

inge Intensität der Streustrahlung berücksichtigt werden, durch möglichst intensive Lichtquellen und möglichst lichtstarke Spektrographen und hochempfindliches und womöglich noch hypersensibilisiertes Plattenmaterial. Bis in die jüngste Zeit werden lediglich eigene Beleuchtungseinrichtungen für die RAMAN-Spektroskopie entwickelt, und auch diese benutzten bereits für andere Zwecke entwickelte Quecksilberlampen. Mittels dieser ziemlich allgemeinen Einrichtungen werden normalerweise Belichtungszeiten von ungefähr $\frac{1}{4}$ bis zu vielen Stunden benötigt, um vollständig durchbelichtete Spektren zu erzielen; die für analytische Zwecke unbedingt notwendig sind. Diese großen Unterschiede in den Belichtungszeiten sind durch die sehr unterschiedliche Streufähigkeit der einzelnen Moleküle bedingt; streuen z. B. Kohlenwasserstoffe mit mehreren, möglichst konjugierten Doppelbindungen wesentlich stärker als Paraffine. Andererseits nimmt mit wachsender Kettenlänge die Streufähigkeit wesentlich ab. In den letzten Jahren sind nun von F. FEHÉR und Mitarbeitern [1] durch Anwendung mehrerer Quecksilberlampen neuerer Konstruktion und sehr hoher Leuchtdichte wesentlich verbesserte Beleuchtungseinrichtungen entwickelt worden. Diese erlauben die stärksten RAMAN-Linien bereits visuell zu beobachten. Die Belichtungszeiten liegen in der Größenordnung von Minuten bzw. Sekunden. Von H. RANK und Mitarbeitern [2] wurde ein spezieller, selbstregistrierender Gitterspektrograph entwickelt, welcher registriert automatisch innerhalb von 2 bis 3 Stunden den analytisch interessierenden Teil des RAMAN-Spektrums ($150\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, angeregt von 4358 Å) in Form einer Photometerkurve, aus der die Wellenlänge bzw. RAMAN-Frequenz und Intensität der RAMAN-Linien zu entnehmen sind. Die Substanzen, die für die Aufnahmen benötigt werden, werden für Normalapparaturen zwischen 5 und 50 cm^3 angegeben, wurden jedoch auch Einrichtungen beschrieben, die mit Bruchteilen eines Kubikzentimeters gut verwertbare Spektren lieferten [3].

Ein RAMAN-Spektrum ist prinzipiell in jedem Aggregatzustand zu erzeugen. Da jedoch der Effekt erster Näherung proportional der Anzahl der streuenden Moleküle ist, so ist der Gaszustand unter normalen Bedingungen sehr ungünstig. Am einfachsten und deshalb auch am häufigsten beobachtet wird im flüssigen Zustand. Gase und feste Substanzen werden, wenn irgendwie möglich, in diesen überführt, und zu verschiedenen Anordnungen für tiefe und hohe Temperaturen entwickelt wurden [4]. Da gleichzeitig mit dem RAMAN-Effekt der TYNDALL-Effekt, die klassische, kohärente Streuung und Fluoreszenz beobachtet werden, so müssen diese Effekte möglichst schwach gehalten werden, damit sie den leuchtstarken RAMAN-Effekt nicht überstrahlen. Der TYNDALL-Effekt ist proportional den Dichteschwankungen im streuenden Medium. Deshalb tritt er bei gasförmigen Substanzen besonders stark auf, während die Aufnahmen derartiger Stoffe besondere Vorrichtungen erfordern [5]. Dabei wird durch komplementäre Filterung oder durch optische Hilfsmittel eine möglichst scharfe, monochromatische Anregung angestrebt, oder durch Einbettung in ein ähnlich brechendes Medium der TYNDALL-Effekt

geschwächt. Auch bei Flüssigkeiten muß auf weitgehende Unterdrückung des TYNDALL-Effektes geachtet werden; sie müssen optisch vollständig leer sein. Dies kann neben sorgfältiger Trocknung der Substanzen meistens durch eine sorgfältige, eventuell wiederholte Destillation oder Vakuumdestillation in einer inerten Gasatmosphäre erreicht werden. Schwieriger gestaltet sich die Unterdrückung des TYNDALL-Effektes mit zunehmender Molekülgröße, also z. B. bei der Untersuchung von Ölen oder höher polymerisierten Stoffen. Wenn noch möglich, so führt auch hier eine sorgfältige Vakuumdestillation zur Verbesserung der Aufnahmebedingungen. Daneben haben sich auch chromatographische Adsorption und höhere Aufnahmetemperaturen als günstig erwiesen. Die Wirkung der höheren Temperatur dürfte wohl auf eine Änderung in der Struktur der Flüssigkeit zurückzuführen sein, indem Assoziate, die zu stärkeren Dichteschwankungen Anlaß geben, abgebaut werden. Des TYNDALL-Effektes wegen sind kolloidale Lösungen für Aufnahmen des RAMAN-Effektes ungeeignet.

Zur Unterdrückung der Fluoreszenz, die sich sehr häufig bei der Untersuchung technischer Produkte sehr störend bemerkbar macht, sind zwei Wege beschritten worden. Den einfachsten und sichersten Weg bildet die Verlegung der Anregung des RAMAN-Spektrums so weit ins langwellige Gebiet, daß das Fluoreszenzspektrum nicht mehr angeregt wird. Dafür kommt bei blauer Fluoreszenz vor allem die grüne Quecksilberlinie c (5461 Å) in Frage. Von H. LUTHER [6] wurden bei der Untersuchung von Ölen auch mit Erfolg die gelben Quecksilberlinien a und b (5770 und 5791 Å) benutzt. Eine zweite Möglichkeit, die Fluoreszenz zu schwächen, bietet die Fluoreszenzlöschung. Diese kann entweder durch höhere Temperatur oder durch Zusatz von Fluoreszenzlöschern erreicht werden. Als solcher wurde von A. ANDANT [8] mit Erfolg Nitrobenzol vorgeschlagen. Eigene Untersuchungen ergaben, daß Nitroverbindungen ganz allgemein bei Kohlenwasserstoffgemischen eine ähnliche Wirkung zeigen.

Als letzte Störung des RAMAN-Effektes muß noch die Absorption des Primärlichtes genannt werden. Bei blau und violett absorbierenden Substanzen kann mit der grünen Quecksilberlinie angeregt werden, da bei nicht vollständiger Absorption im Sichtbaren oder Ultraviolett eine Anregung im durchlässigen Spektralbereich möglich ist. Daneben kann die Absorption selbst verbessert werden, sofern sie auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, durch Behandlung mit oberflächenaktiven Stoffen, wie Aktivkohle, Aluminiumoxyd, Bleicherden usw., ein Verfahren, das sich sehr gut bei Ölanalysen bewährt hat.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich eine natürliche Begrenzung der Anwendungsmöglichkeiten des RAMAN-Effektes. Das günstigste Anwendungsgebiet sind farblose, niedermolekulare Flüssigkeiten, also ein großer Bereich der organischen Chemie. Weniger geeignet sind feste und teilweise im Sichtbaren absorbierende Substanzen. Völlig ungeeignet sind stark gefärbte und fluoreszierende Stoffe, kolloidale Lösungen, zu denen auch hochpolymere Flüssigkeiten zu zählen sind.

III. Qualitative Analyse.

Soll ein RAMAN-Spektrum als Grundlage einer qualitativen Analyse dienen, so müssen die Frequenzen der RAMAN-Linien gemessen werden als Differenz der Wellenzahlen von anregender Linie und RAMAN-Linie, meistens in cm^{-1} . Die entsprechende Auswertung erfolgt mit Meßmikroskopen, Komparatoren, Meßprojektoren, wobei entweder schwache Quecksilberlinien oder das mitaufgenommene Eisenpektrum als Bezugssystem dienen. Bei monochromatischer Anregung, also gefiltertem Quecksilberlicht, ist die Zuordnung zu der anregenden Linie eindeutig, bei ungefiltertem Quecksilberlicht kann die Zuordnung der RAMAN-Linien zu den anregenden Linien Schwierigkeiten bereiten. Gleichzeitig mit dieser Ausmessung der Spektren wird eine Charakterisierung der RAMAN-Linien vorgenommen, deren einfachste die visuelle Abschätzung der Intensität darstellt. Hierbei weichen die Gepflogenheiten der einzelnen Autoren sehr stark voneinander ab, indem manche sich mit 5 Intensitätsgraden begnügen, während andere bis zu 20 gehen. Diese geschätzten Intensitätsgrade hängen außerdem sehr stark von der Güte der einzelnen Aufnahmen ab und sind deshalb sehr starken Schwankungen unterworfen. Neben der Intensität werden noch besondere Schärfe oder besondere Breite einer Linie vermerkt. Die Angabe des Polarisationsgrades der Linien ist beim analytischen Arbeiten noch nicht gebräuchlich. Seine Angabe bedeutet aber eine weitere Charakterisierung der Linien und damit eine Erhöhung der Sicherheit der analytischen Aussagen. Die Summe aller RAMAN-Linien mit ihren Eigenschaften bildet das RAMAN-Spektrum der Probe. Aus diesem müssen bei der qualitativen Analyse die Substanzen erkannt werden. Da der Arbeitsgang je nach der analytischen Aufgabe variiert, so sollen die verschiedenen analytischen Probleme nacheinander betrachtet werden.

a) Die einfachste analytische Aufgabe ist die Prüfung eines Stoffes auf Reinheit, also z. B. die Frage, ob Äthylalkohol vergällt ist oder nicht. Dabei muß das Spektrum nun geprüft werden, ob neben den Linien der fraglichen Substanz Fremdlinien vorhanden sind. Die eindeutige Lösung dieser Aufgabe setzt die sichere Kenntnis des Spektrums der Substanz einschließlich aller zugehörigen schwachen Linien voraus. Dies trifft für viele handelsübliche Stoffe wohl zu, bedeutet aber in der Kohlenwasserstoffchemie mit ihren zahlreichen Isomeriemöglichkeiten ein oft nur sehr schwer lösbares Problem. Um anzudeuten, wie vorsichtig selbst in verhältnismäßig einfachen Fällen vorgegangen werden muß, sei das Tetralin $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ erwähnt, in dem K. W. F. KOHLRAUSCH [7] die Anwesenheit von Naphthalinlinien nachweisen konnte, da deren Intensitäten in verschiedenen Tetralinproben stark schwankten. H. LUTHER [6] konnte diesen Befund bestätigen und nach der Reinigung des Tetralins über die β -Tetralinsulfonsäure eine Probe erhalten, in der die fraglichen Linien fast völlig verschwunden waren. Damit sind auch schon die Möglichkeiten angedeutet, um sich die Spektren der reinen Substanzen zu verschaffen: Untersuchung mehrerer Proben von möglichst verschiedener Provenienz, sorgfältigste chemische Reinigung einer Probe, deren Fortschreiten am besten durch das RAMAN-Spektrum kontrolliert wird.

Weiterhin müssen alle theoretischen Kenntnisse über das fragliche Spektrum, ebenso alle Literaturangaben mit herangezogen werden. Trotz all dieser Hilfsmittel wird die Festlegung des Spektrums reiner Substanzen mit steigendem Molekulargewicht immer schwieriger, wie etwa bei n-Dodekan oder 4-Methyln-Dodekan, da in solchen Fällen kaum mehr mit hinreichend reinen Proben gerechnet werden kann.

Wichtig im Zusammenhang mit der analytischen Aufgabe der Reinheitsprüfung ist noch die Nachweisgrenze. Diese ist natürlich von der apparativen Einrichtung, ebenso von den untersuchten Stoffen weitgehend abhängig, so daß keine allgemein gültigen Zahlen angegeben werden können. In den günstigsten Fällen, bei sehr stark streuenden Verunreinigungen wie etwa Aromaten, Thiophen u. a. lassen sich Gehalte bis 0,1% erkennen. Unter normalen Umständen kann mit einer Nachweisgrenze von 1–2% gerechnet werden. In ungünstigen Fällen, wie z. B. bei Ölen oder bei mehrwertigen Alkoholen, muß, wie H. LUTHER [6] gezeigt hat, mit Nachweisgrenzen in der Größenordnung von 2–5% gerechnet werden, wobei 5% für das sehr schlecht streuende Pentadecan in einem Öl beobachtet wurde. Bereits aus geschätzten Intensität der Fremdlinien kann die Konzentration der Verunreinigung abgeschätzt werden. Werden lediglich schwache bis sehr schwache Fremdlinien beobachtet, so handelt es sich um Verunreinigungen in der Größenordnung von nur wenigen Prozenten.

b) Eine analytisch ähnlich einfach zu lösende Aufgabe liegt vor, wenn der Nachweis für die Gegenwart einer bestimmten Substanz, deren Spektrum bekannt ist, erbracht werden soll. In diesem Fall muß geprüft werden, ob die Linien dieser Substanz im Spektrum vorhanden sind. Hierfür ist die Genauigkeit der Messung der Frequenzhöhe von Bedeutung, mit den üblichen Apparaten und normaler Breite einer Linie wenige cm^{-1} beträgt. Lediglich bei sehr schmalen und sehr breiten Linien muß eventuell ein Fehler von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ gerechnet werden. Daraus folgt, daß die Linien der zu bestimmenden Substanz innerhalb einer Fehlergrenze von $\sim \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ an derselben Stelle wie bei der Reinsubstanz beobachtet werden müssen, wobei allerdings Ähnlichkeiten zwischenmolekulare Kräfte vorausgesetzt werden. Neben der Frequenzhöhe müssen auch Intensität und unter Umständen der Depolarisationsgrad der Linien identifiziert werden. Der Durchmusterung des Spektrums wird mit den stärksten Linien der nachzuweisenden Substanz begonnen, da diese bei geringen Konzentrationen am leichtesten auftreten, und erst, wenn diese alle aufgefunden wurden, wird auf die Anwesenheit der schwächeren Linien geprüft. Die Intensitäten der einzelnen Linien müssen in ähnlichem Verhältnis zueinander stehen wie bei der reinen Substanz. Aus der Zahl der Substanzlinien und ihren relativen Intensitäten läßt sich einiger Übung die ungefähre Konzentration abschätzen. Bei dieser analytischen Aufgabe muß eine Tatsache berücksichtigt werden, welche die gesamte RAMAN-Spektralanalyse beherrscht, das sind die sehr häufigen Koinzidenzen von Linien verschiedener Substanzen. Diese sind bedingt einmal durch die sehr große Zahl von möglichen Verbindungen und zum anderen durch die Enge des zur Verfügung

henden Spektralbereiches. Der analytisch auswertbare Teil eines RAMAN-Spektrums von 200 bis 10 cm^{-1} liegt ungefähr im Bereich von 500–600 Å. Die fragliche Substanz in größerer Konzentration (20% und höher), so sind zahlreiche Koinzidenzen zu erwarten, von denen es unwahrscheinlich ist, daß sie alle mit Linien der übrigen Gemischten koinzidieren. Handelt es sich dagegen um wenige Prozente, so sind wenige Linien zu erwarten, welche leicht alle mit Linien der anderen Stoffe koinzidieren können. In solchen Fällen wird dann notwendig, das gesamte Spektrum aufzuzeichnen, um festzustellen, ob die fragliche schwache Linie nicht einer anderen Substanz angehört.

c) Analytisch häufiger, aber schwieriger zu lösen, ist die Aufgabe, aus dem bekannten Spektrum die Grundstoffe liegenden Substanzen zu erkennen. Als einfachstes Beispiel sei zunächst die Identifizierung einer reinen Substanz behandelt. Das Problem ist schwieriger als bei der Emissionsspektralanalyse. Hier handelt es sich um ungefähr 80 Elemente, für die charakteristische Analysenlinien mit möglichen Koinzidenzen in Tabellen zusammengestellt wurden, die lediglich auf die Anwesenheit einiger Linien zu prüfen ist. Bei der RAMAN-Spektralanalyse handelt es sich um eine Anzahl von nachweisbaren Verbindungen, die um 10000 geschätzt werden darf. Sollte man dafür ein Tabellenwerk mit Analysenlinien anlegen, dann gäbe es so zahlreiche Koinzidenzen, so daß ein solches Werk ein sehr komplexes, aber wenig übersichtliches Gebilde würde. Man bietet die RAMAN-Spektren in den „charakteristischen Linien“ ein sehr bequemes Hilfsmittel, um eine Stoffklasse zu erkennen. Darunter werden Linien verstanden, die nahezu mit derselben Frequenz bei einer bestimmten Atomanordnung innerhalb des Moleküls auftreten, kaum beeinflusst durch die übrigen Molekülteile. Schwingungsmäßig handelt es sich bei um Frequenzen, die mit den übrigen Schwingungen des Systems nur sehr wenig koppeln, weil sie ihrer Frequenzhöhe wesentlich abweichen von den übrigen Frequenzen des Moleküls. Solche „charakteristischen Schwingungen“ treten auf bei besonderen Molekülkräften, in der organischen Chemie bei allen Doppel- und Dreifachbindungen, weiterhin bei abwechselnden Massen der schwingenden Atome, in der Kohlenstoffchemie also bei H, D, S, Cl, Br, J u. a. und bei besonderen Molekülkonfigurationen, wie etwa aromatischen, hydroaromatischen Ringen, wie auch bei Heterocyklen. Aus der genauen Lage dieser charakteristischen Linien lassen sich dann häufig weitreichendere Folgerungen ziehen. So erlaubt die genaue Frequenzhöhe der C=O-Doppelbindungen, die zu entscheiden, ob es sich um einen Aldehyd, einen Keton, eine Säure, einen Ester oder ein Säureanhydrid handelt [9]. In ähnlicher Art und Weise läßt sich die Substitution am Äthylen erkennen [10] oder die Substitution am Ringsystem, die Art der Bindung von Wasserstoff, Halogen usw. Ist einmal eine Stoffklasse erkannt, so ist die Identifizierung wesentlich erleichtert, da dann die Zahl der in Frage kommenden Individuen wesentlich eingeengt ist. Es genügt der kurze Hinweis, daß auch bei dieser analytischen Aufgabe Intensitäten und soweit vorhanden Polarisationsgrade mit berücksichtigt werden. Darüber hinaus erweist es sich als sehr zweckmäßig,

wenn alle übrigen greifbaren physikalischen Daten, wie Siedepunkt, Erstarrungspunkt usw. mit herangezogen werden. Wichtig im Zusammenhang damit sind die großen Sammlungen von RAMAN-Spektren, wie im LANDOLT-BÖRNSTEIN u. a. und die zusammenfassenden Darstellungen über den RAMAN-Effekt von K. W. F. KOHLRAUSCH [9], J. H. HIBBEN [11], G. HERZBERG [12] u. a. Es ist bedauerlich, daß in dem großen Werk von G. EGLOFF [13] über die Konstanten der Kohlenwasserstoffe die RAMAN-Spektren noch nicht aufgenommen wurden. An dieser Stelle soll kurz darauf verwiesen werden, daß Substanzen mit Hilfe ihres RAMAN-Spektrums zu identifizieren sind, selbst wenn dies bisher noch unbekannt war. Dies stellt allerdings eine Aufgabe dar, die über den Rahmen der rein analytischen Anwendung hinausgeht, da es sich um eine Konstitutionsbestimmung handelt. Für solche Zwecke ist die sichere Voraussage des RAMAN-Spektrums notwendig, sei es auf Grund rein theoretischer Erkenntnisse, sei es auf Grund empirisch gewonnener Erkenntnisse, wie es bei Benzolderivaten [14] und bei Olefinen [10] der Fall ist.

d) In ähnlicher Weise wird bei der allgemeinen qualitativen Analyse eines unbekannten Gemisches vorgegangen. Es müssen sämtliche gemessenen Linien bestimmten Substanzen zugeordnet werden. Auch hierbei wird mit der Zuordnung der stärksten Linien begonnen. Bei unseren Arbeiten hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, die Spektren auf schmale Streifen aufzuschreiben oder aufzuzeichnen, um den Vergleich mit den entsprechend aufgezeichneten Spektren der Reinsubstanzen bequem durchführen zu können. Der Vergleich kann natürlich auch mit den Spektren selbst durchgeführt werden, wobei allerdings kleine Spektren der Übersichtlichkeit wegen stark vergrößert werden müssen. Weiterhin muß dabei unter Umständen die nicht streng monochromatische Anregung berücksichtigt werden. Selbstverständlich wird bei derartigen Analysen zur Verringerung der nachzuprüfenden Stoffe die Vorgeschichte, wie Darstellung und Ursprung der Probe, Siedeintervalle u. a. physikalische Daten mit herangezogen. Wichtig für die allgemeine Analyse ist die Frage, wieviel Individuen in einer Probe gleichzeitig nebeneinander erkannt werden können. Bei der Emissionsspektralanalyse lassen sich bei entsprechender Dispersion des Spektrographen im Prinzip alle 80 nachweisbaren Elemente nebeneinander erkennen. Dafür steht allerdings der gesamte Spektralbereich des Ultraviolett und des Sichtbaren zur Verfügung. Da aber das RAMAN-Spektrum sich nur über einige hundert ÅNGSTRÖM-Einheiten erstreckt, so ist die Zahl der Komponenten beschränkt. Die absolute Höhe dieser Zahl ist bedingt durch die angewandten Apparate und auch durch die Gemischbestandteile selbst. Als äußerste Grenze haben wir bei unseren Versuchen Gemische mit 10 Komponenten analysieren können. Auch M. R. FENSKE, D. H. RANK und Mitarbeiter [15] geben 9 Bestandteile als höchste Zahl an. Je geringer die Zahl der Komponenten des Gemisches ist, desto größer wird die Sicherheit des Nachweises, da die möglichen Koinzidenzen von Linien sehr stark abnehmen. Liegen Gemische mit mehr als 10 Bestandteilen vor und sollen darin die einzelnen Substanzen

nachgewiesen werden, so muß das Gemisch zunächst anderweitig aufgeteilt werden. Dazu wird meistens die fraktionierte Destillation angewandt.

IV. Quantitative Analyse.

Die quantitative RAMAN-Spektralanalyse benutzt die Intensitäten der RAMAN-Linien. Bereits die bei der qualitativen Analyse geschätzten Intensitäten erlauben eine rohe quantitative Analyse, indem ohne weiteres zu erkennen ist, ob ein Hauptbestandteil, ein Nebenbestandteil oder eine Spur vorliegt. Zur exakten quantitativen Analyse ist die Messung der Linienintensitäten notwendig. Nahezu alle bisher veröffentlichten Methoden verwenden die photometrisch gemessenen Schwärzungen der photographisch fixierten RAMAN-Linien. Lediglich das von A. DEBEFVE [16] ausgearbeitete Verfahren benutzt die Breite der photographierten RAMAN-Linien als Maß für die Intensität. Die von D. H. RANK und Mitarbeitern [15] veröffentlichte Methode vermeidet die photographische Platte mit all ihren Schwierigkeiten und Fehlermöglichkeiten und mißt die Intensität des aus dem Spektrographen austretenden Lichtes direkt mit Hilfe einer Photozelle und eines Verstärkerapparates.

Für alle quantitativen Verfahren ist es notwendig, die experimentellen Bedingungen, sowohl bei der Belichtung, wie bei der Entwicklung der Platten, möglichst konstant zu halten. Da bei einem Vergleich von zwei Linien in demselben Spektrum viele durch experimentelle Ungleichheit bedingte Fehler vermieden werden, so benutzen nahezu alle Methoden „relative Intensitäten“, also den Intensitätsvergleich von Linien, die den verschiedenen Komponenten des Gemisches angehören. Als besondere Schwierigkeit dabei erwies sich der kontinuierliche Untergrund der RAMAN-Spektren, der auf TYNDALL-Effekt und eventuell Fluoreszenz zurückgeht. Die genaue Überprüfung der Verhältnisse durch J. GOUBEAU und L. THALER [17] lehrte, daß nur dann brauchbare Ergebnisse erzielt werden, wenn bei der Subtraktion des Untergrundes von den RAMAN-Linien nicht mit Schwärzungen sondern mit Intensitäten gearbeitet wird. Diese werden mittels der Schwärzungskurve der Platte aus den Schwärzungen erhalten. Das auf diese Weise ermittelte Intensitätsverhältnis zweier RAMAN-Linien hat sich als ein brauchbares Maß für die Konzentration erwiesen. Die Beziehung zwischen diesem Intensitätsverhältnis und der Konzentration läßt sich experimentell aus Mischungen bekannten Gehaltes ermitteln und liegt dann als sog. „Eichkurve“ vor. Damit läßt sich dann jede Mischung analysieren. Als mittlerer Fehler von ungefähr 1000 recht verschiedenartigen Messungen ergaben sich 2 absolute Prozente. In den ungünstigsten Fällen, bei sehr schwachen und breiten Linien, konnten bei einem einzelnen Linienpaar Fehler bis zu 15 absoluten Prozenten beobachtet werden. Bei starken und scharfen Linien liegt der maximale Fehler bei 5%, der mittlere bei 1%, so daß zweckmäßig solche Linien für die Analyse benutzt werden. Da in einem Spektrum normalerweise mehrere Linienpaare zur Konzentrationsbestimmung zur Verfügung stehen, so lassen sich deren Ergebnisse mitteln, was zu einem mittleren Analysenfehler von 1% führt. Auch die Überprüfung

der Verhältnisse an einem ternären Gemisch gemeinsam mit W. OTTING [18] führte zu denselben Fehlergrenzen, so daß die angegebenen Fehler die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens wiedergeben, das charakterisiert ist durch relative Intensitätsmessung und empirisch ermittelte Eichkurven.

Nun bedeutet die Gewinnung von Eichkurven einen großen Aufwand an Zeit und Material, besonders bei Mischungen mit mehr als zwei Komponenten. Allein die Beschaffung von reinen Kohlenwasserstoffen ist sehr häufig ein unüberwindliches Hindernis. Es besteht deshalb ein großes praktisches Bedürfnis, die Aufnahme der Eichkurven zu vereinfachen bzw. ganz zu umgehen. Diesem berechtigten Wunsche steht nun die an zahlreichen binären und auch am ternären System beobachtete Tatsache entgegen, daß keine strenge Proportionalität zwischen Intensitätsverhältnis und Konzentrationsverhältnis besteht. Dies muß so verstanden werden, daß die Streufähigkeit einer Substanz abhängig ist von der Konzentration, von den Mischungspartnern, aber wohl wesentlich von den zwischenmolekularen Kräften, wofür auch andere Beobachtungen am RAMAN-Effekt sprechen. W. OTTING [18] konnte wohl eine allgemeine Streufähigkeitsformel aufstellen, welche die experimentell bestimmten Abweichungen sehr gut wiedergibt. Diese enthält aber eine Reihe von Konstanten, deren Größe aus anderen Stoffkonstanten nicht entnommen werden kann, da ihnen noch keine reelle physikalische Bedeutung beigelegt werden konnte. Damit scheidet zunächst die theoretische Vorausberechnung des Streufähigkeitsverhältnisses aus und damit auch der sicherste Weg zur exakten Ermittlung der Eichkurven.

Müssen Vereinfachungen bei den Eichkurven vorgenommen werden, so ist dies nur möglich unter der Annahme der strengen Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration, die nur in Annäherung gilt. Dies hat systematische Fehler des Analyseverfahrens zur Folge, also nicht bloß stärkere Schwankungen um den richtigen Analysenwert, sondern Abweichungen in einer bestimmten Richtung, also eine Verringerung der erzielbaren Genauigkeit. Wird unter dieser Annahme das ternäre Gemisch Toluol, Methylcyclohexan und 2,2,4-Trimethylpentan mit den empirischen Eichkurven der zugrunde liegenden binären Systeme analysiert, so ergibt sich als Mittelwert aus 108 Analysen ein Fehler von 2,4%, gegenüber 1,2% mit empirischen Eichkurven für das gesamte System. Eine ähnliche Verringerung der Genauigkeit auf 1,9% wurde mit Eichkurven binärer Systeme beobachtet, die aus nur einer Mischung im Verhältnis 1:1 unter Annahme der Proportionalität erhalten wurden. Wird mit diesen vereinfachten Eichkurven binärer Systeme das ternäre System analysiert, so ist der mittlere Fehler 2,4%, also keine wesentliche Verschlechterung der Genauigkeit. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Verhältnisse beobachtet wurden an Gemischen von Kohlenwasserstoffen, also recht ähnlicher Stoffe. Bei Substanzen mit verschiedenen zwischenmolekularen Kräften sind wahrscheinlich stärkere Abweichungen zu erwarten. Schon die vorliegenden Untersuchungen haben ergeben, daß Aromaten bereits stärkere Abweichungen von der Proportionalität bedingen als die übrigen Kohlenwasserstoffklasse.

Eine noch einfachere Lösung des Problems bedeutet die Ableitung der Eichkurven aus den Aufnahmen von Reinsubstanzen. Soll allerdings auf dieser Basis noch einigermaßen sicher analysiert werden, so müssen die Aufnahmen der verschiedenen Substanzen unter völlig gleichen oder zum mindestens nicht vergleichbaren Verhältnissen vorgenommen werden. W. OTTING [18] konnte diese Aufgabe in einfacher Weise im sog. „Doppelröhrchen“ lösen, zwei dicht übereinander angebrachte RAMAN-Röhrchen, von denen je eines mit einer der beiden zu vergleichenden Substanzen gefüllt ist. Bei gleichzeitiger Beleuchtung des Doppelröhrchens fällt das Streulicht der beiden Röhrchen auf verschiedene Stellen des Spaltes. Dadurch ist weitgehende Gleichheit der Beleuchtung erzielt. Der etwas verschiedene Strahlengang im Spektrographen und der dadurch bedingte Fehler läßt sich durch Vertauschen der beiden Substanzen korrigieren. Mit den auf diese Weise ermittelten vergleichbaren Intensitäten von Linien der beiden Substanzen können unter Annahme der Proportionalität Gemische analysiert werden, deren Spektren dann in gewöhnlichen Röhrchen aufgenommen werden können. Als mittlerer Fehler bei Analysen nach diesem Verfahren ohne empirische Eichkurve ergaben sich 3%. Allen diesen Verfahren mit relativen Intensitäten haftet als Fehlerquelle die Tatsache an, daß sie nur Konzentrationsverhältnisse liefern. Sollen daraus absolute Prozente ermittelt werden, so müssen sämtliche Bestandteile erfaßt werden, deren Summe dann 100% gesetzt wird. Wird ein Bestandteile übersehen, so bedeutet dies einen Fehler.

Diese Fehlermöglichkeit wird umgangen, wenn mit „absoluten Intensitäten“ gearbeitet wird. Ein Verfahren dieser Art ist das von M. R. FENSKE, H. RANK und Mitarbeitern [15] entwickelte. Dabei wird die notwendige Vergleichbarkeit der einzelnen Spektren durch äußerste Konstanz der Aufnahmebedingungen erreicht. Alle Intensitäten werden auf eine Tetrachlorkohlenstofflinie bezogen, die vor und nach jeder Substanz bzw. Analyse aufgenommen wird. Aus der Intensität der Linie der reinen Substanz und ihrer Intensität im Gemisch wird unter der Annahme der Proportionalität die Konzentration der fraglichen Probe ermittelt. Die mittlere Genauigkeit wird von den Autoren zu 1% angegeben. In dieser Arbeit die Spektren von 172 reinen Kohlenwasserstoffen mit ihren Intensitäten angegeben wurden, die unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen wurden, so bedeutet dies ein sehr wertvolles Material zur Durchführung von Analysen nach dem im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Verfahren. Die Verwendbarkeit des Materials für andere Spektrographen wird durch die von D. H. RANK [19] angegebenen Umrechnungsfaktoren noch wesentlich erleichtert. Auch das von W. OTTING [18] entwickelte Doppelröhrchen erlaubt gleichermaßen Analysen mit absolutintensitäten, wie H. WICKERT [20] zeigen konnte, wobei in das eine Röhrchen die reine, quantitativ zu ermittelnde Substanz, in das andere Röhrchen die Analyse gegeben wird. Diese beiden Verfahren mit absoluten Intensitäten sind besonders anfällig gegen Absorption, d. h. sie sind deshalb nicht anwendbar, selbst bei nur schwach gefärbten Substanzen. Da technische Produkte sehr häufig gefärbt

sind, so müssen sie für derartige Analysen erst vorher entfärbt werden. Bei relativen Intensitäten stört Absorption weniger, solange das aufeinander bezogene Linienpaar nahe zusammenliegt.

V. Anwendungen.

In erster Linie eignen sich die RAMAN-Spektren zur Analyse von farblosen Flüssigkeiten. Wenn bisher die Anwendung hauptsächlich auf dem Kohlenwasserstoffgebiet liegt, so ist dies vor allem dadurch begründet, daß dort viele andere Analysenmethoden weitgehend versagen, bzw. weit hinter der Leistungsfähigkeit der Molekülspektren zurückbleiben. RAMAN- und Ultrarotspektren bieten den großen Vorteil, daß in Kohlenwasserstoffgemischen die einzelnen Individuen zu erkennen und zu bestimmen sind, solange wenigstens Gemische mit weniger als 10 Komponenten vorliegen. Da solche Gemische mittels fraktionierter Destillation weiter zerlegt werden können, so lassen sich Gesamtanalysen von Treibstoffen und anderen Kohlenwasserstoffgemischen spektralanalytisch durchführen [21], wobei dann Gehalte bis zu 0,3–0,1% erfaßt werden können. Dabei kann, wie H. FROMHERZ, H. BUEREN und L. THALER [22] gezeigt haben, RAMAN-Spektralanalyse und fraktionierte Destillation so miteinander kombiniert werden, daß sog. „Verteilungsglockenkurven“ erhalten werden, die eine sehr sichere Identifizierung und Erkennung der einzelnen Gemischpartner erlauben. Aber auch bei der Aufnahme von Gemischen mit mehr als 10 Komponenten lassen sich noch Aussagen über die Zusammensetzung machen, vor allem was den Gehalt an einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen betrifft, wie gestreckten und verzweigten Paraffinen, Olefinen, Cycloparaffinen, Aromaten u. a. Diese summarische Analyse wird vor allem durch die charakteristischen Frequenzen wesentlich erleichtert und ist vor allem für die Untersuchung von Ölen von größter Bedeutung. So gibt das RAMAN-Spektrum eindeutig Auskunft, ob es sich um ein Steinkohlenteeröl handelt, ob Naphthalin- oder Diphenylderivate vorliegen, ob es sich um synthetische Öle handelt, welcher Art ihre Grundsubstanz ist, ob fette Öle vorliegen, welcher Art die ungesättigten Säuren sind usw. Hierüber liegt bereits ein ausgedehntes Versuchsmaterial von H. LUTHER [6] an verschiedenen Ölen und von J. GOUBEAU und E. LELL [23] an Transformatorenölen vor. Für derartige Öluntersuchungen wurde von H. LUTHER [6] ein Schema der charakteristischen Linien zusammengestellt, das eine wesentliche Erleichterung und Verbesserung darstellt.

Als Einzelbeispiele von Anwendungsmöglichkeiten der RAMAN-Spektralanalyse seien die zahlreichen Untersuchungen von G. DUPONT [24] und seinen Mitarbeitern auf dem Gebiet der Terpenchemie erwähnt. Daß auch kompliziertere Aufgaben gelöst werden können, zeigen die Untersuchungen von Y. R. NAVES, P. BACHMANN und Mitarbeitern [25] über flüchtige Pflanzenfarbstoffe oder von M. MOUSSERON [26] über alicyclische Verbindungen, wie z. B. Cyclohexadiene. Als weitere Beispiele seien noch erwähnt der Nachweis der verschiedenen Isopropyltoluole [27] bei der Alkylierung von Toluol mit Isopropylchlorid und die Identifizierung eines vermeintlichen o-tert. Butyltoluols als tert. Butylbenzol [28].

Als ein weiteres ausgedehntes Anwendungsgebiet kann auf die Analyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit ihrer Unzahl von möglichen Isomeren hingewiesen werden. So konnten Reinheitsprüfungen der verschieden chlorierten Äthane in einfacher Weise RAMAN-spektralanalytisch durchgeführt werden [29]. Auch R. PAJEAU [30] analysierte mit Erfolg Gemische verschiedener Dibrombutane. Eigene Untersuchungen [31] der letzten Zeit zeigten, daß die verschiedenen Hexachlorcyclohexane (Gammexane) sich eindeutig in ihren Spektren unterscheiden, so daß deren Gemische sich spektralanalytisch analysieren lassen. Diese wenigen praktisch erprobten Beispiele geben schon ein anschauliches Bild der Leistungsfähigkeit der RAMAN-spektralanalyse auf diesem Gebiet.

Gelegentlich wird auch die Frage aufgeworfen, wie weit die RAMAN-Spektralanalyse zur Lösung physiologischer Probleme herangezogen werden kann. Da für RAMAN-Untersuchungen immerhin sehr konzentrierte Lösungen benötigt werden und auch größere Mengen, so sind zur Zeit die Aussichten für eine Anwendung auf diesem Gebiet gering. Als schüchterner Vorversuch in dieser Richtung können Untersuchungen an Eiweißhydrolysaten [32] betrachtet werden, um darin einzelne Aminosäuren nachzuweisen. Einen wesentlichen Fortschritt bedeuten die Untersuchungen von M. RENARD [33], der die in Eiweißhydrolysaten befindlichen Aminosäuren in die entsprechenden Chlorsäuren überführt, diese durch fraktionierte Destillation trennt und die einzelnen Fraktionen spektroskopiert. Es gelang ihm in der Gelatine neben den bereits bekannten Aminosäuren Isoleucin nachzuweisen. Im Casein wurde unter anderem Glykokoll und α -Aminobuttersäure festgestellt, im Zein Isoleucin [34] und im Ovalbumin Glykokoll [35].

Zum Schluß soll noch kurz das gegenseitige Verhältnis von Ultrarot- und RAMAN-Spektralanalyse betrachtet werden. Unter dem Eindruck der gewaltigen Fortschritte, die in England und USA. apparativ in der Ultrarotspektrographie erzielt wurden, hat die Überzeugung zugenommen, daß die Ultrarotspektrographie der RAMAN-Spektroskopie weit überlegen sei. Dies ist apparativ zur Zeit auch der Fall, vor allem, was Belichtungszeiten und notwendige Mengen anlangt. Andererseits ist die apparative Seite des RAMAN-Effektes noch wesentlich verbesserungsfähig, und es konnten im experimentellen Teil auch bereits wesentliche Fortschritte berichtet werden, so daß angenommen werden darf, daß der rein apparativ bedingte Unterschied nur eine Zeiterscheinung darstellt. Wichtiger sind die prinzipiellen Unterschiede zwischen den beiden Spektren, z. B., daß TYNDALL-Effekt und Fluoreszenz im Ultrarot nicht stören, so daß bei kolloidalen und hochpolymeren Stoffen das Ultrarot überlegen ist. Andererseits reicht das Ultrarotspektrum nicht unter 500 cm^{-1} , die Banden sind teilweise sehr breit, es treten zahlreiche Ober- und Kombinationstöne auf, so daß es linienreicher ist, Tatsachen, die sich bei der analytischen Anwendung ungünstig auswirken. Diese besonderen Eigenheiten der beiden Spektrenarten bedingen, daß in jedem Fall geprüft werden muß, welches Molekülspektrum

für die Lösung eines analytischen Problems günstiger ist. Die Entwicklung dürfte wohl in der gleichen Art wie bisher weitergehen, daß beide Methoden als sich in wesentlichen Punkten ergänzende nebeneinander bestehen bleiben. Ohne Übertreibung darf aber behauptet werden, daß die Molekülspektren in der Analyse organischer Stoffe sich einen ähnlichen Platz erringen werden, wie die Atomspektren in der Analyse anorganischer Stoffe. Sie bedeuten eine wesentliche Bereicherung der Möglichkeiten, analytische Probleme der organischen Chemie zu lösen.

Literatur. [1] FEHÉR, F. u. M. BAUDLER: Anorg. Chem. Inst., Univ. Göttingen, unveröffentlicht; vgl. Fiatbericht Physik II. — [2] RANK, D. H., J. R. PFISTER und P. D. COLEMAN: J. opt. Soc. Amer. **32**, 397 (1942). — RANK, D. H. und R. V. WIEGAND: J. opt. Soc. Amer. **36**, 325 (1946). — [3] POOLE, H. G.: J. chem. Soc. **1946**, 245. — [4] KAHOVEC, L. u. J. WAGNER: J. phys. Chem. Abt. B **48**, 188 (1941). — GOUBEAU, J. u. H. SIEBERT: Z. anorg. Chem. **254**, 126 (1947). — [5] REITZ, A. W.: Z. phys. Chem. Abt. B **46**, 181 (1940). TABOURY, F.: Bull. Soc. chim. France, Mém. **5**, 1394 (1938). — [6] LUTHER, H.: Habil.schr. Göttingen-Braunschweig 1948. — [7] KOHLRAUSCH, K. W. F. u. R. SEKA: Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1551 (1938). — [8] ANDANT, A.: Publ. sci. techn. Ministère de l'Air: **1936**, Nr. 99. — [9] KOHLRAUSCH, K. W. F.: RAMAN-Spektren. In A. EUCKEN und K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9/VI, S. 247. Leipzig 1943. — [10] GOUBEAU, J., E. KÖHLER, E. LELL, E. TSCHENTSCHER u. M. NORDMANN: Angew. Chem. **59**, 87 (1947), Beih. Nr. 56 im Druck. — [11] HIBBEN, JAMES H.: The RAMAN-Effect and its Chemical Applications, 2. Aufl. New York: Reinhold Publishing Corp. 1947. — [12] HERZBERG, GERHARD: Infrared and RAMAN-Spectra of polyatomic Molecules. New York: D. Van Nostrand Comp. Inc. 1945. — [13] EGLOFF, G.: Physical Constants of Hydrocarbons, IV Bde. New York: Reinhold Publishing Corp. 1939, 1940, 1946, 1947. — [14] KOHLRAUSCH, K. W. F.: Studien zum RAMAN-Effekt, Mitt. 173: Benzolderivate XXX. Interpolierte RAMAN-Spektren. Phys. Inst. Techn. Hochsch. Graz, unveröffentlicht. — [15] FENSKE, M. R., W. G. BRAUN, R. v. WIEGAND, DOROTAY QUIGGLE, R. H. MCCORMICK u. D. H. RANK: Analyt. Chem. **19**, 700 (1947). — [16] DEBEVE, A.: Diss. Lüttich 1943. — [17] GOUBEAU, J. u. L. THALER: Ver. dtsh. Chem. Beih. Nr. 41. — [18] OTTING, W.: Diss. Göttingen 1947. — [19] RANK, D. H.: Analyt. Chem. **19**, 773 (1947). — [20] WICKERT, H.: Dipl.-Arbeit Göttingen 1948. — [21] GOUBEAU, J. u. E. LELL: Brennst.-Chem. **23**, 1 (1942). — BASKULIN, P. A.: Trans. All-Union Conf. analyt. Chem. (russ.) **3**, 105 (1944). — SMEENEY, W. J.: Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. **16**, 723 (1944). — SCHORYGIN, P. P.: Uspechi Chim. (russ.) **13**, 90 (1944). — TRAYNARD, P.: Bull. Soc. chim. France, Mém. **11**, 552 (1944). — WOLKENSTEIN, M. W.: Trans. All-Union Conf. analyt. Chem. (russ.) **3**, 90 (1944). — [22] FROMHERZ, H., H. BÜREN u. L. THALER: Z. Elektrochem. **49**, 444 (1943). — [23] GOUBEAU, J. u. E. LELL: Anorg. Chem. Inst. Univ. Göttingen, unveröffentlicht. — [24] DUPONT, G. et M. DORNON: Bull. Soc. chim. France, Mém. **6**, 1208 (1939). — [25] NAVES, Y. R., A. V. GRAMPOLOFF u. P. BACHMANN: Helv. chim. Acta **30**, 1599 (1947). — NAVES, Y. R. u. P. BACHMANN: Helv. chim. Acta **30**, 2233, 2241 (1947). — [26] CANALS, E. et M. MOUSSERON: Bull. Soc. chim. France, Mém. **12**, 72 (1945). — MOUSSERON, M. u. F. WINTERNITZ: Bull. Soc. chim. France, Mém. **13**, 232 (1946). — [27] SIMONS, J. H. u. H. HART: J. Amer. chem. Soc. **69**, 979 (1947). — [28] FROMHERZ, H., H. BÜREN u. L. THALER: Angew. Chem. **59**, 142 (1947). — [29] GOUBEAU, J., E. LINDENBERG u. H. SPERBER: Anorg. Chem. Inst. Univ. Göttingen, unveröffentlicht. — [30] PAJEAU, R.: Bull. Soc. chim. France, Mém. **9**, 741 (1942). — [31] GOUBEAU, J. u. E. LELL: Anorg. Chem. Inst. Univ. Göttingen, unveröffentlicht. — [32] GOUBEAU, J. u. A. LÜNING: Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1053 (1940). — [33] RENARD, M.: Mém. Soc. roy. Sci., IV. s. **7**, 1 (1946). — [34] RENARD, M. et V. HARDY: Bull. Soc. chim. Belg. **56**, 92 (1947). — [35] RENARD, M. et G. MICHEL: Bull. Soc. chim. Belg. **56**, 95 (1947).